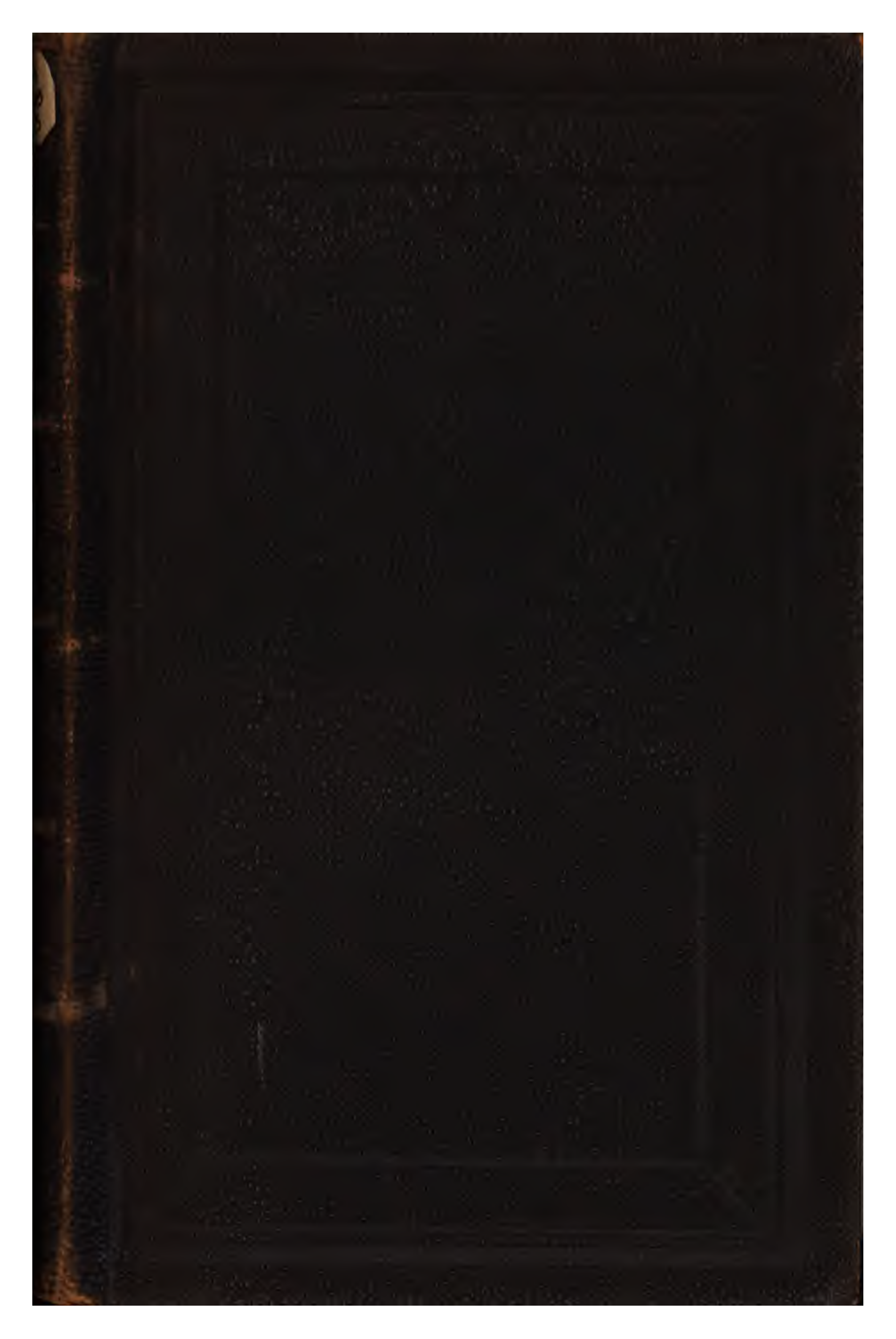
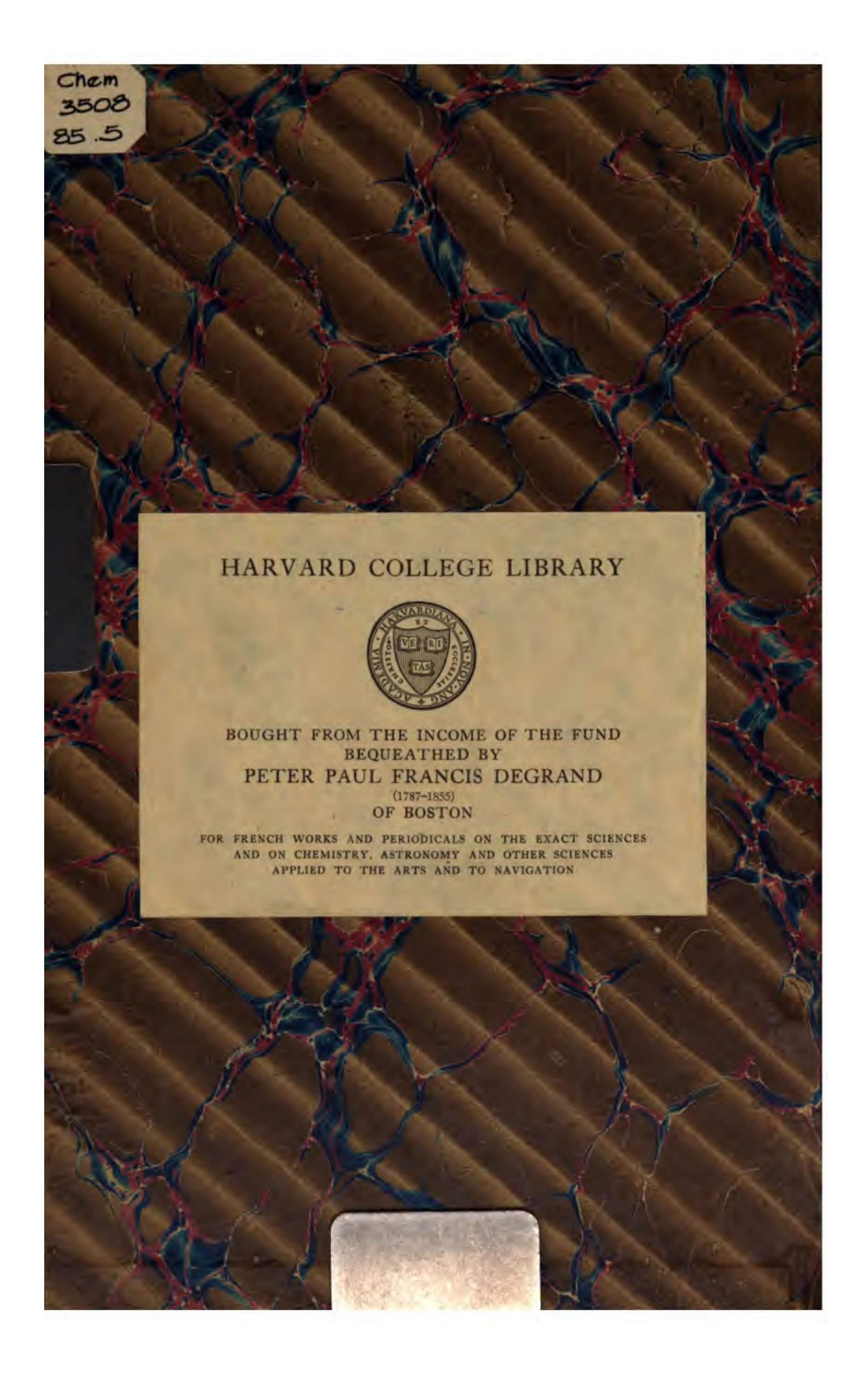
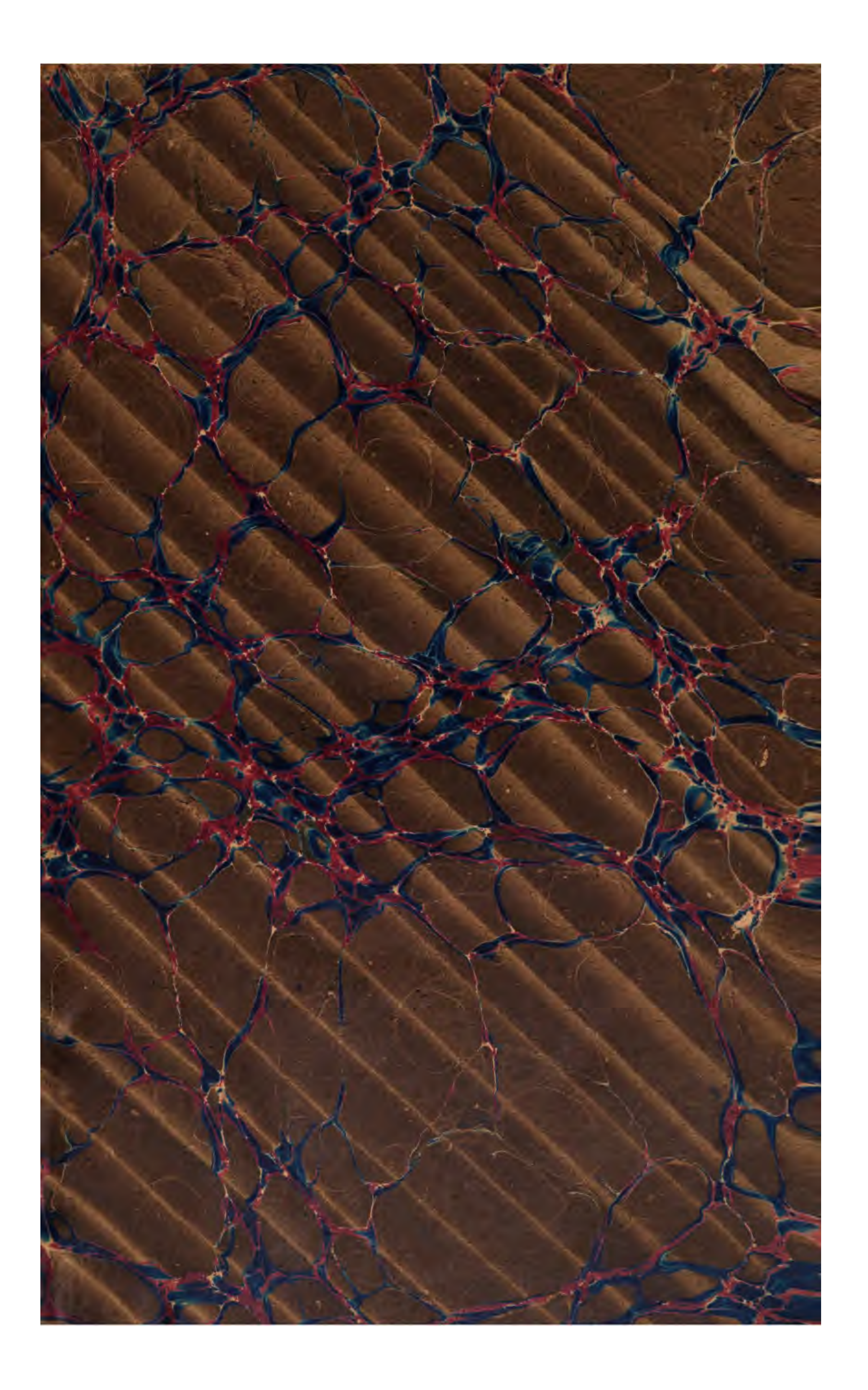


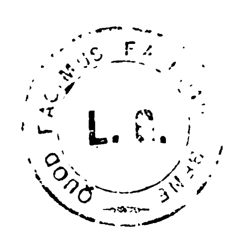


Chem
3508
85.5



L Chatiny

[illegible]



INTRODUCTION

A

L'ÉTUDE DE LA CHIMIE

OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

PUBLIÉS A LA MÊME LIBRAIRIE

Leçons élémentaires de chimie moderne. 5e édition, revue et augmentée 1 vol. in-8 avec 132 figures dans le texte. . . . . 9 fr.

Traité de chimie biologique. 1 vol. in-8, avec figures dans le texte. 15 fr.

Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles. 1 vol. grand in-8° accompagné de 5 planches gravées comprenant ensemble 17 figures et de 29 échantillons de soie, de laine et coton teints et fabriqués spécialement pour cet ouvrage . . . . 15 fr.

Les Hautes Études pratiques dans les Universités d'Allemagne et d'Autriche-Hongrie. Deuxième rapport présenté à M. le Ministre de l'Instruction publique, par M. Wurtz. — Berlin, Buda-Pest, Graz, Leipzig, Munich. 1 vol. grand in-4° avec 19 planches hors texte et 45 figures dans le texte. 30 fr.

7488 — Imprimerie A. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.

INTRODUCTION

A

L'ÉTUDE DE LA CHIMIE

PAR

AD. WURTZ

SÉNATEUR
MEMBRE DE L'INSTITUT
DOYEN HONORAIRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
PROFESSEUR DE CHIMIE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Avec 60 figures dans le texte

PARIS
G. MASSON, ÉDITEUR
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

M DCCC LXXXV

AVERTISSEMENT

M. Wurtz avait publié en 1864 un *Traité élémentaire de chimie médicale*, dans lequel il fixait l'enseignement si vivant, si lumineux, qu'il donnait, depuis quinze ans déjà, à la Faculté de médecine du haut de la chaire de Dumas, à laquelle avait été réunie plus tard celle d'Orfila.

Soucieux avant tout de l'intérêt de ses élèves, il avait adopté, pour son livre comme pour son cours, un système devant servir à faciliter la transition entre les anciennes théories et celles qui venaient d'être introduites dans la chimie à la suite des travaux de Dumas, de M. Williamson et des siens propres, par Laurent et Gerhardt. Il y exposait les idées nouvelles, au moins en ce qui lui semblait utile pour relier les faits et guider les esprits au milieu de leur dédale,

mais ne se servait pas de la notation atomique, qui donne pourtant à ces idées l'expression la plus complète et la plus commode.

Peu après la publication de son livre, ayant préparé les voies par des conférences à la Société chimique et par une série de leçons au Collège de France, il lui sembla que le moment était venu d'introduire dans l'enseignement les théories modernes qui imprimaient un tel essor aux recherches scientifiques et qui, parties de France, avaient déjà reçu droit de cité dans les Universités étrangères[1]. Il le fit dans son cours et chacun sait avec quel succès.

Son Traité de chimie médicale ayant été bientôt épuisé, on lui demanda d'en faire une réimpression, mais il s'y refusa, voulant le refondre complètement, pour lui donner une forme répondant tout à fait à son enseignement oral et à l'état de la science. Il jugea plus utile à ce moment, pour éviter aux jeunes esprits un changement de direction et de langage toujours pénible, de publier, en vue de l'enseignement secondaire, le petit volume qu'il intitula : *Leçons élémentaires de chimie moderne*. Les éditions s'en succédèrent rapidement et la dernière, la cinquième, venait d'être terminée, lorsque la mort interrompit subitement l'activité prodigieuse de son auteur. Mais en publiant les *Éléments de*

1. Il serait injuste d'oublier que le vénérable M. Cailliot, qui avait été à Strasbourg le maître de M. Wurtz, soigneux de tenir son cours au niveau des progrès de la science, professait déjà depuis quelque temps en se servant des idées et de la notation atomiques et que M. Chancel, collaborateur et ami de Gerhardt, les avait adoptées dès l'origine pour lui et pour ses élèves.

chimie moderne, il n'avait pas abandonné le projet d'une nouvelle édition entièrement remaniée de sa Chimie médicale, ou plutôt d'un traité de chimie générale, assez complet pour pouvoir servir aux étudiants des Facultés des Sciences et des Facultés de Médecine, moins étendu et plus didactique que le *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* qui s'était achevé sous sa direction et qu'un supplément venait compléter.

Ce Traité de chimie générale, M. Wurtz, malgré ses nombreux travaux, s'était occupé activement de le rédiger. Il en avait écrit toute l'introduction, dont les quatre premières feuilles étaient déjà tirées, et dont le reste était imprimé en placards et n'attendait plus que ses corrections. M. Œchsner de Coninck, son gendre, avait rédigé sous sa direction ce qui concerne les métalloïdes. Mais désireux d'achever d'abord la publication de son Traité de chimie biologique, M. Wurtz avait arrêté momentanément ce travail. Il ne lui fut pas donné de le reprendre. Les dernières corrections de la chimie biologique venaient d'être faites, quand il fut pris du mal foudroyant qui l'enleva à la science, à l'affection et au respect de ses élèves, coupant court à tant de projets de travaux et de publications.

Le premier mouvement de ceux qui reçurent en dépôt son héritage scientifique fut d'essayer de terminer l'ouvrage du maître. Un examen plus attentif les empêcha de persister dans cette détermination. Si l'introduction était achevée et ne demandait que quelques corrections de peu d'importance, en

revanche il n'existait aucun plan d'ensemble qui permît de donner à l'œuvre l'ordonnance voulue par son auteur et, en construisant l'édifice, de faire œuvre de maçon, non d'architecte. Ce plan, M. Wurtz, l'avait évidemment conçu et arrêté, mais il n'en avait entretenu personne, se proposant d'ailleurs d'en exécuter la plus grande partie lui-même. Peut être eût-il été possible, en s'inspirant de ses cours des dernières années, de trouver pour la chimie organique un ordre qui ne s'écartât pas trop de celui qu'il aurait adopté. Pour la partie concernant les métaux, il n'en était pas de même. Tout en attribuant une haute valeur à la classification imaginée par M. Mendelejeff, M. Wurtz n'était pas disposé à la suivre en toutes ses parties, et personne ne sait exactement jusqu'à quel point ni comment il l'aurait modifiée.

En présence de ces difficultés et dans la crainte de faire une œuvre trop peu digne du grand nom qui devait y être inscrit, ses élèves ont dû se borner à donner leurs soins à la publication de l'introduction, qui forme d'ailleurs à elle seule un ouvrage complet.

On y trouve d'abord un aperçu historique tracé de main de maître sur le développement de la chimie dans lequel, avec sa modestie habituelle, l'auteur ne montre pas la grande part qui lui revient dans les dernières transformations de cette science; des notions générales sur les fonctions chimiques; puis l'étude détaillée des propriétés physiques des corps autant qu'elles intéressent spécialement le chimiste et lui servent à la détermination des espèces chimiques : méthodes

pour prendre les densités des corps à l'état solide, liquide et gazeux, les points de fusion, les points d'ébullition, distillations fractionnées, diffusion, formes cristallines, thermochimie, électrochimie, optique chimique, sont étudiés avec tous les détails nécessaires.

Un chapitre important expose les lois qui président aux combinaisons chimiques, discute l'hypothèse d'Avogadro et les autres lois physiques qui servent souvent pour l'établissement des poids atomiques et des poids moléculaires, ou au moins pour leur contrôle, c'est-à-dire la loi de Dulong et Petit et celle de l'isomorphisme, et donne les procédés employés pour la détermination des poids atomiques.

La valence des atomes ou atomicité, qui domine la forme des combinaisons, les rapprochements ingénieux faits entre les poids atomiques et les propriétés des corps par Dumas, MM. de Chancourtois, Newlands, Mendelejeff et par d'autres savants, puis la dissociation, cette importante propriété des corps découverte par H. Sainte-Claire Deville, terminent ce tableau magistral des grandes lignes de la chimie, bien digne de figurer en tête d'un *Traité de chimie générale*. S'il reste malheureusement sans le complément qu'il devait recevoir par l'étude détaillée de faits, il n'en servira pas moins de guide au chimiste désireux de voir clair dès l'abord dans le chemin dans lequel il s'engage et d'apprendre à connaître les corps non comme des individualités sans lien, mais comme faisant partie d'un ensemble magnifique uni par des lois, dont les plus importantes ont été solidement établies, dont d'autres

sont rendues probables ou sont au moins entrevues, en attendant qu'elles puissent toutes être réunies un jour dans une même expression mathématique, comme les lois de Kepler dans la formule de la gravitation universelle.

C. FRIEDEL, G. SALET.

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

INTRODUCTION

CHAPITRE PREMIER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES

La Chimie étudie les actions que les corps exercent les uns sur les autres, dans l'intimité de leur substance, et qui, en modifiant leur nature, donnent lieu à un changement complet et durable de leurs propriétés. C'est par ces dernières que les objets qui nous entourent se manifestent à nos sens, dont le témoignage irrécusable nous porte à admettre l'existence d'un monde matériel, la matière étant le support et le substratum de tous les phénomènes qui sont de nature à exercer une impression sur nos organes. Tout ce qui offre une certaine étendue, tout ce qui occupe une place dans l'univers, tout ce qui se meut ou est susceptible de mouvement, est qualifié par nous de matière, et l'on ne peut douter que l'idée de matière, distincte de celle de force, ne se soit implantée dans l'esprit par la perception de certaines propriétés des corps solides et liquides, ces deux états d'agrégation étant ceux qui nous frappent davantage. L'impénétrabilité de la matière en est un des principaux attributs et semble découler de la conception énoncée plus haut : deux corps ou deux fractions de corps, vous les prendrez aussi petites que vous

voudrez, qui offrent des dimensions limitées mais fixes, ne sauraient occuper la même place dans l'immensité. Chacun des objets innombrables dont le monde visible se montre peuplé, occupe donc une place distincte et nous apparaît comme possédant, en dehors de nous, une existence réelle. Par cela même qu'il offre une certaine étendue, il doit être divisible, car notre esprit peut toujours concevoir une grandeur plus petite qu'une grandeur donnée, et, d'un autre côté, l'expérience nous apprend que les corps qui nous entourent peuvent être divisés par des moyens mécaniques. Ces moyens sont relativement grossiers, et lorsqu'il s'agit, par exemple, de corps solides réduits en une poussière impalpable, il est facile de reconnaître, à l'aide du microscope, que des parcelles à peine visibles à l'œil nu prennent des dimensions très appréciables : elles seraient donc susceptibles d'être divisées davantage.

On a été conduit à admettre, dans les temps modernes, que cette division ne peut pas être poussée à l'infini, mais que la divisibilité de la matière rencontre des limites infranchissables, non seulement pour les actions mécaniques, mais encore pour les forces physiques et chimiques.

Les forces que l'on considère en physique, telles que la pesanteur, la chaleur, la lumière, l'électricité, le magnétisme, etc., sollicitent les dernières particules des corps, particules que l'on nomme aujourd'hui *molécules*. Lorsqu'il s'agit d'un seul et même corps, qui nous paraît homogène et qui forme une espèce distincte, ces particules sont toutes semblables à elles-mêmes et à la masse tout entière.

Toutes sont soumises à l'action de la pesanteur, et le *poids* d'un corps n'est autre chose que la résultante des actions que la pesanteur exerce sur les molécules. La *masse* est le rapport qui existe entre cette résultante et l'accélération due à la pesanteur.

Les molécules dont se composent les corps ne sont pas immédiatement en contact les unes avec les autres, mais sont placées à des distances plus ou moins considérables. Les espaces intermoléculaires ne sont pas le vide : ils sont pénétrés par ce fluide subtil et élastique, *l'éther*, qui remplit tout l'univers, et au sein duquel se propagent les ondes calorifiques et lumineuses. Les différences qui existent entre les distances intermoléculaires sont en rapport avec l'état d'agrégation que présentent les corps. Séparées par des distances relativement peu considérables, fortement agrégées, les molécules conser-

vent les unes par rapport aux autres leurs positions relatives. Ce rapprochement et cette orientation fixe des molécules caractérisent l'*état solide*. On désigne ordinairement sous le nom de *cohésion* la force qui maintient le rapprochement des molécules. Elle diminue rapidement avec la distance. Lorsque cette dernière augmente, les molécules s'en affranchissent dans une certaine mesure : elles cessent d'être orientées et peuvent glisser et circuler les unes autour des autres : cette mobilité relative des molécules caractérise l'*état liquide*. Enfin, lorsque les distances des molécules deviennent considérables par rapport à leurs dimensions, la cohésion, entièrement vaincue, cesse d'exercer son action, et les molécules flottent et se meuvent librement dans l'espace : cette liberté des mouvements moléculaires caractérise l'*état gazeux*.

L'état d'agrégation que présente un corps ne constitue pas une propriété absolue, comme par exemple sa masse : il peut varier suivant la température, et tel corps qui est solide à une certaine température, peut prendre à une température plus élevée la forme liquide; il peut se réduire en gaz si la température s'élève encore.

Tout le monde sait que la chaleur, qui est un mode de mouvement de la matière, dilate les corps; de fait, elle produit entre les molécules un certain écartement, qui diminue l'action de la cohésion. La liquéfaction a lieu lorsque cet écartement est devenu assez considérable pour donner aux molécules la mobilité relative dont il a été question plus haut. En éloignant les molécules les unes des autres, la chaleur a accompli un travail mécanique. Une certaine quantité de chaleur a été consommée par ce travail et transformée en autre mode de mouvement, qui, en augmentant les distances entre les molécules, a produit la liquéfaction. C'est ce qu'on nomme la chaleur latente de fusion. Elle est insensible au thermomètre, car on sait que la température reste constante pendant la liquéfaction et que toute la chaleur que l'on fournit à un corps qui fond disparaît comme telle, pour produire les effets mécaniques indiqués plus haut. Les mêmes effets vont s'accomplir et s'accentuer lorsque la température augmente. Il arrivera un moment où la cohésion sera définitivement vaincue et où les molécules, désormais libres, vont se précipiter dans l'espace et tendent à s'écarter les unes des autres : le corps liquide se réduira en vapeur, et la formation de cette vapeur absorbera de nouveau une certaine quantité de chaleur, la

chaleur (latente) de vaporisation qui est convertie en un certain mouvement moléculaire. On admet, en effet, que les molécules des corps ne sont pas immobiles, mais sont animées de mouvements divers, mouvements vibratoires, mouvements de translation. Dans les corps solides eux-mêmes, les molécules ne sont pas assujetties au repos; elles exécutent des mouvements vibratoires dont l'amplitude croît avec la température : la chaleur n'est autre chose que l'énergie de ces mouvements moléculaires, et la température est en rapport avec leur amplitude. Lorsqu'on chauffe un corps, une partie de la chaleur fournie produit une élévation de température en augmentant l'énergie vibratoire des molécules; une autre partie est employée à produire, par suite de l'écartement de ces molécules, une augmentation de volume, puis, cet écartement devenant considérable, un changement d'état : le solide se fait alors liquide, le liquide se fait gaz. On le voit, une portion de la chaleur seulement a produit une élévation de température, une autre portion a disparu comme telle et a effectué, dans sa lutte contre les forces moléculaires, le travail représenté par la diminution de la cohésion et le changement d'état.

Ce sont des phénomènes physiques que nous venons d'analyser; les phénomènes chimiques sont d'un autre ordre, mais ne sont, en quelque sorte, que la continuation des premiers. Les dernières particules d'un corps donné, toutes semblables entre elles et animées de mouvements divers, peuvent tomber dans la sphère d'action des molécules d'un autre corps, différent du premier, et le conflit de ces molécules hétérogènes peut donner lieu à de nouvelles molécules, en vertu d'une réaction chimique.

L'observation vulgaire nous apprend, en effet, que les différents corps offrent une constitution très diverse : leurs molécules sont dissemblables, et ne contiennent point la même espèce de matière. On constate même, à cet égard, des différences infinies entre les corps que nous offre la nature ou que nous pouvons former artificiellement. Au point de vue de leur constitution chimique, ces corps, et nous ne considérons que les espèces offrant une individualité distincte, peuvent être divisés en deux grandes classes. Soumis à l'action des forces physiques les plus puissantes ou des agents chimiques les plus variés et les plus énergiques, les uns ne fournissent qu'une seule espèce de matière, toujours identique avec elle-même; les autres, au contraire, peuvent se résoudre en plusieurs espèces de matières entièrement dissemblables.

Les premiers sont les *corps simples;* les seconds sont les *corps composés* ou *combinaisons chimiques.*

Voici deux corps solides, le soufre et le fer.

Les dernières particules, toutes semblables entre elles, lorsqu'on les considère soit dans l'un, soit dans l'autre, diffèrent lorsqu'on les compare entre elles. Du soufre vous ne pouvez retirer qu'une seule espèce de matière, du fer vous ne pouvez retirer qu'une seule espèce de matière; mais la matière du fer diffère essentiellement de la matière du soufre.

Il en est ainsi pour soixante-six corps différents dont on n'a pu retirer jusqu'ici qu'une seule espèce de matière et qui, sous ce rapport, sont comparables au soufre ou au fer.

Ce sont les corps simples : de leur action réciproque résultent les corps composés.

Qu'on mélange intimement de la fleur de soufre avec de la limaille de fer, dans le rapport de 1 partie du premier corps et de 1,75 partie du second; de ce mélange on pourra retirer, à l'aide d'un aimant, du fer non altéré, et qui, soustrait à l'action de cet agent physique, se retrouvera tel qu'il était avant son mélange avec le soufre. Mais qu'on chauffe maintenant ce mélange : le soufre commencera par fondre et ses molécules, devenues fluides et plus mobiles, se mettront en contact plus intime avec celles du fer dans la sphère d'action desquelles elles viennent d'entrer : du conflit de ces molécules hétérogènes qui vont, en quelque sorte, se précipiter les unes sur les autres, naîtront de nouvelles molécules, et celles-ci sont engendrées par une réaction chimique qui se sera accomplie dans l'intimité de la matière. En supposant que la réaction dont il s'agit soit complète, et il est facile de la compléter en portant finalement le mélange au rouge, il en résultera une masse foncée et cristalline après le refroidissement, le sulfure de fer, dans laquelle le soufre et le fer auront disparu comme tels, mais qui les contiendra l'un et l'autre en substance et sans que rien ne se soit perdu, ni du fer ni du soufre.

Par un traitement approprié, l'un et l'autre corps pourront en être retirés avec toute leur masse et toutes leurs qualités premières. Mais tant qu'ils demeurent combinés dans le sulfure de fer, c'est un nouveau corps qui se sera formé et dans lequel on ne retrouvera plus ni les qualités du soufre ni celles du fer : il n'est plus attirable par l'aimant, bien qu'il renferme du fer; il n'est ni jaune ni volatil, bien

qu'il renferme du soufre. Il paraît aussi homogène qu'eux dans sa substance, et ses molécules, agrégées par la cohésion, sont toutes semblables à elles-mêmes, mais ne ressemblent plus ni aux molécules du soufre ni à celles du fer.

Ces dernières ne renferment qu'une seule espèce de matière; les molécules du sulfure de fer renferment *deux* espèces de matières : du soufre et du fer.

Le sulfure de fer est un corps composé : les éléments qu'il renferme peuvent se séparer de nouveau. Qu'on le chauffe au contact de l'air, il brûlera : le soufre, en s'unissant à l'oxygène de l'air, sera converti en gaz sulfureux, qui se dégagera, et le fer en oxyde de fer qui restera comme résidu.

La réaction qui donne naissance au sulfure de fer, les données relatives à sa composition et aux changements qui surviennent lorsqu'on le chauffe au contact de l'air et qui donnent naissance à de nouveaux corps, tout cela est du domaine de la Chimie.

Un exemple encore plus saisissant, et qui a joué un grand rôle dans l'histoire de la science, est fourni par l'action de l'oxygène sur le mercure. Le mercure, métal liquide, ne renferme qu'une seule espèce de matière : il en est de même de l'oxygène gazeux. Chauffez le mercure au contact de l'air, à une température voisine de son point d'ébullition, il en absorbera l'oxygène et se couvrira d'une poussière rouge, le *précipité per se* des anciens chimistes, l'oxyde de mercure de Lavoisier. C'est un nouveau corps dont les dernières particules, toutes semblables à elles-mêmes, renferment *deux* espèces de matières, du mercure et de l'oxygène qui se sont *combinés* l'un avec l'autre. En effet, par l'action de la chaleur, leurs dernières particules sont entrées en conflit et en composition, et de cette action réciproque est né un nouveau corps, l'oxyde de mercure.

Chauffez ce dernier au rouge obscur, les éléments qui sont entrés en combinaison vont se séparer de nouveau, et vous retrouverez le mercure et l'oxygène avec leurs masses et leurs qualités premières.

La combinaison de l'oxygène et du mercure qui donne naissance à l'oxyde de mercure et la décomposition de ce dernier, se résolvant en ses éléments sous l'influence de la chaleur, sont des faits d'ordre chimique.

Les molécules du sulfure de fer, de l'oxyde de mercure, renferment chacune deux corps simples : il convient donc d'établir une

distinction entre ces molécules qui sont composées, et les dernières particules dont elles sont formées. Ces dernières particules sont les *atomes*, ainsi nommées parce qu'elles représentent les plus petites fractions de chaque espèce de matière qui puissent entrer ou exister dans une combinaison. Nous dirons donc que les molécules, ou dernières particules physiques, sont formées elles-mêmes d'atomes agrégés en nombre plus ou moins considérable.

La force qui rapproche les molécules d'un corps solide ou liquide est la *cohésion;* celle qui rapproche et maintient les atomes dans une seule et même molécule est l'*affinité :* la première est du ressort de la physique, la seconde est du ressort de la chimie; mais il est probable que cette dernière n'est que la continuation de la première, et que l'une et l'autre ont des rapports intimes avec la chaleur.

Nous avons vu que la chaleur en agissant sur les corps peut leur faire éprouver des changements d'état physique, en augmentant l'écartement entre les molécules. On admet qu'elle agit aussi sur les atomes qui par leur union constituent les molécules et qui, pas plus que ces dernières, ne sont immobiles. A ce point de vue, les molécules chimiques peuvent être comparées à des systèmes de particules matérielles, ou d'atomes vibrants, dont les mouvements coordonnés maintiennent le système en équilibre. On ne peut faire que des hypothèses sur la nature de ces mouvements qui sont vibratoires ou rotatoires, mais il est certain qu'ils sont influencés par la chaleur qui augmente leurs trajectoires. Il peut donc arriver qu'en fournissant de la chaleur à un corps, on augmente non seulement les distances moléculaires, de façon à provoquer des changements d'état physique, mais encore dans l'intérieur de la molécule, l'énergie du mouvement atomique et l'amplitude des trajectoires, à ce point que les atomes, soustraits à leur influence réciproque, reprennent leur liberté, ou s'engagent dans de nouvelles combinaisons.

Considérons le premier cas, qui est le plus simple. Deux corps se sont unis directement et cette union a donné lieu à un dégagement de chaleur : leurs atomes ont formé en s'unissant des molécules complexes, et sont animés de mouvements coordonnés qui maintiennent cette union; par l'action d'une forte chaleur ils deviennent libres et exécutent maintenant des mouvements différents; pour restituer à ces atomes la liberté de leurs mouvements, une certaine quantité de chaleur a été consommée et a disparu comme

telle, car elle a été convertie en mouvement atomique, de même que la chaleur qui disparaît, dans le changement d'état, est convertie en mouvement moléculaire. Si la combinaison directe des corps dégage de la chaleur, cette chaleur doit être absorbée de nouveau lors de la décomposition. C'est pour ainsi dire la chaleur latente de décomposition : elle a succombé dans sa lutte contre les forces atomiques, c'est-à-dire chimiques, comme la chaleur latente de fusion ou de volatilisation disparaît dans sa lutte contre les forces physiques. Réciproquement, lorsque les molécules, par leurs rapprochements, donnent lieu à de nouveaux systèmes atomiques, les atomes changent d'allures en quelque sorte et coordonnent leurs mouvements avec ceux d'autres atomes, les uns et les autres perdant de l'énergie qu'ils laissent dégager sous forme de chaleur. Dans le langage de la chimie, on dit que ces atomes ont satisfait leur affinité qu'ils ont perdue en quelque sorte, et ce qu'ils ont perdu s'est dégagé sous forme de chaleur : c'est la chaleur de combinaison ; elle est en rapport avec un *changement d'état chimique.*

On voit par ce qui précède que la cohésion et l'affinité, c'est-à-dire les forces que l'on considère en physique et en chimie, offrent une relation intime avec la chaleur. Ce serait pourtant une erreur que de confondre ces notions en disant que l'affinité n'est autre chose que la chaleur. Les radiations calorifiques ou lumineuses peuvent être emmagasinées dans les molécules chimiques, dont elles augmentent l'énergie, et, celle-ci venant à se dégrader ou à se perdre, peuvent se manifester de nouveau sous forme de chaleur. Énergie chimique et chaleur sont donc des forces corrélatives, mais non identiques.

On a considéré généralement l'affinité ou force chimique comme une force attractive, et pour ainsi dire comme une forme de l'attraction universelle qui s'exercerait entre les atomes, comme la gravitation s'exerce entre les corps célestes. C'est une hypothèse, dans l'un et dans l'autre cas, ou, si l'on veut, une représentation commode de phénomènes dont le vrai sens nous échappe. Tout au plus sommes-nous autorisés à dire que les choses se passent dans le monde des atomes, comme si ces derniers étaient doués de forces attractives qui les rapprochent et les maintiennent dans les combinaisons, c'est-à-dire dans les systèmes moléculaires, comme dans le grand monde l'attraction universelle semble maintenir les astres dans le même système solaire. C'est là un langage figuré qui est souvent employé, parce qu'il offre je ne sais quoi de saisissant, mais qui au fond cache

notre ignorance de la cause réelle des phénomènes que nous rapprochons dans cette comparaison. Si donc nous maintenons l'idée que les combinaisons ou molécules chimiques sont formées d'atomes sollicités par l'affinité, c'est plutôt pour exprimer un fait que pour en donner l'explication. On a dit que l'affinité ou l'attraction chimique offre cela de particulier qu'elle ne s'exerce pas indifféremment entre toutes les particules, en raison de leurs masses, mais seulement entre des particules hétérogènes, et cela à des degrés très divers et par une sorte de sélection : l'affinité est élective, Bergman l'a dit au siècle dernier, et à la différence de l'attraction universelle, qui agit à de très grandes distances, elle s'exerce à des distances très petites et est influencée, d'après Bergman, par la forme ou la figure des particules; ainsi, lorsque des molécules formées d'atomes hétérogènes entrent en conflit ou en réaction, il en résulte, par un échange fait pour ainsi dire au choix, de nouveaux groupements d'atomes hétérogènes, c'est-à-dire de nouvelles combinaisons.

Il s'en faut que le choix dont il s'agit soit dû au hasard, et c'est une hypothèse gratuite que de supposer qu'il est déterminé par la forme des particules : il est subordonné, comme nous le verrons plus tard, aux phénomènes thermiques qui accompagnent toute combinaison. D'un autre côté, il n'est plus possible de retenir cette idée que les molécules chimiques sont nécessairement formées d'atomes hétérogènes, car on sait aujourd'hui que les atomes de même espèce peuvent se grouper en nombre plus ou moins considérable pour constituer de véritables molécules dont la formation peut donner lieu à un dégagement de chaleur. Les états particuliers que peut revêtir un seul et même corps simple, tel que l'oxygène, le soufre, le phosphore, et que l'on caractérise, depuis Berzelius, sous le nom d'*états allotropiques*, sont dus, sans aucun doute, à des groupements différents d'atomes de même espèce; en se réunissant ou en se séparant les uns des autres, ces atomes donnent lieu à un développement ou à une absorption de chaleur, comme cela a lieu dans le cas d'atomes hétérogènes. Nous reviendrons sur ce point.

COMBINAISONS CHIMIQUES

Conditions qui les déterminent. — Les idées qui viennent d'être énoncées sommairement sur les combinaisons chimiques et les forces qui y président, nous permettent d'aborder maintenant avec fruit

l'étude des circonstances qui déterminent et qui accompagnent ces combinaisons.

1° *Corpora non agunt nisi soluta*, disaient les anciens avec quelque exagération, mais en exprimant, au fond, une idée juste d'après laquelle le rapprochement des particules, qui est le fait de la combinaison, ne peut s'effectuer qu'à la condition que ces particules soient douées d'une certaine mobilité. Le fer et le soufre, même réduits à l'état de parcelles très ténues, ne réagiront que très lentement l'un sur l'autre, à la température ordinaire. Si l'on chauffe le mélange, le soufre entrera en fusion et la réaction sera immédiate. Si on le mouille avec de l'eau qui, en humectant la poussière solide, établira un contact plus intime entre les surfaces des particules isolées, la combinaison s'effectuera de même, quoique plus lentement que dans le cas précédent. Dans la première expérience, la chaleur a agi en diminuant la cohésion de l'un des corps, le soufre. Elle agit de même dans une foule de cas, où elle modifie l'état d'agrégation d'un ou de plusieurs des corps qui réagissent : elle est absorbée directement dans ces conditions pour produire le changement d'état. Les corps naturellement liquides, ou les corps dissous dans un véhicule, renferment déjà cette chaleur, et leurs molécules se trouvent par cela même dans des conditions favorables aux échanges d'atomes qui peuvent s'effectuer entre ces molécules.

La *solution* d'un corps solide dans un liquide tel que l'eau et l'alcool a pour effet la liquéfaction de ses molécules et leur diffusion dans la masse du dissolvant ; l'un et l'autre phénomènes donnent lieu à une absorption de chaleur, et les molécules pourvues de cette chaleur ont maintenant la liberté nécessaire pour réagir les unes sur les autres. Ici les exemples abondent, et il est presque inutile d'insister. Citons seulement l'expérience classique qui consiste à faire un mélange d'acide tartrique et de bicarbonate sodique, l'un et l'autre en poudre. Ce mélange sec ne donne lieu qu'à une réaction lente et insensible. Arrosé avec de l'eau qui dissout les corps solides mélangés, il procure un dégagement tumultueux de gaz carbonique et il se forme un tartrate sodique.

2° *Intervention des agents physiques.* — Ce serait une erreur de croire que la chaleur n'intervient dans les combinaisons chimiques qu'en affranchissant les molécules de la cohésion. On sait, en effet, qu'un très grand nombre de corps liquides et de gaz peuvent se mêler intimement les uns aux autres, sans qu'une réaction chimique

intervienne. Ainsi l'hydrogène et l'oxygène se mêlent sans se combiner à la température ordinaire. Pour déterminer la combinaison, il faut porter le mélange ou un seul point du mélange vers 500°. Comment agit la chaleur ainsi ajoutée aux molécules de l'hydrogène et de l'oxygène, formées chacune de deux atomes élémentaires, H^2 et O^2? Une portion de cette chaleur sert à augmenter l'énergie du mouvement moléculaire et se manifeste par l'élévation de la température. Une autre portion sert à augmenter l'énergie du mouvement atomique dans l'intérieur de la molécule. Chacun des deux atomes d'hydrogène dont se compose la molécule, chacun des deux atomes d'oxygène dont se compose la molécule, est maintenant pourvu d'une somme d'énergie plus grande, en d'autres termes, ses affinités sont exaltées, et les conditions se trouvent réunies pour que de nouveaux systèmes atomiques, c'est-à-dire des molécules d'eau, formées chacune d'atomes d'hydrogène et d'oxygène, puissent prendre naissance. Au-dessous de 500°, les molécules d'hydrogène et d'oxygène se maintenaient en équilibre stable les unes à côté des autres. Par l'action de la chaleur cet équilibre a été troublé, et l'énergie que la chaleur a ajoutée aux atomes d'hydrogène et d'oxygène se manifeste maintenant sous forme d'affinité élective. Telle est la relation qui semble exister entre la chaleur et l'affinité.

La *lumière* peut intervenir, comme la chaleur, pour décider les réactions chimiques. Les radiations lumineuses disparaissent comme telles et servent, comme les radiations calorifiques, à augmenter l'énergie des mouvements atomiques. Exposez à l'insolation directe un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène, la combinaison des deux gaz s'effectuera brusquement, avec formation de gaz chlorhydrique. Le même effet se produira par l'action de la lumière intense qui accompagne la combustion de la vapeur de sulfure de carbone dans le bioxyde d'azote.

L'*étincelle électrique* agit de même pour provoquer des combinaisons chimiques entre des corps gazeux : les expériences bien connues que l'on fait avec l'eudiomètre en sont la preuve. Ajoutons que dans cette circonstance l'étincelle agit sans doute en raison de sa haute température. Il est de même lorsqu'on expose certains corps à l'influence de l'arc électrique. L'hydrogène se combine directement, dans ces conditions, avec le charbon qui forme les cônes conducteurs et qui est porté à une vive incandescence : le produit de cette combinaison est l'acétylène, ainsi que M. Berthelot l'a démontré.

L'électricité peut être appliquée aux corps gazeux sous forme de décharge obscure ou *d'effluve*, comme on dit aujourd'hui. C'est un moyen efficace de déterminer certaines combinaisons peu stables telles que l'ozone, qui est de l'oxygène condensé, c'est-à-dire combiné à lui-même.

3° *Influence des corps poreux.* — Nous venons d'établir que la chaleur, la lumière, l'électricité réveillent et mettent en jeu la force qui préside aux combinaisons chimiques. L'union d'éléments gazeux peut être provoquée, dans quelques cas, par l'intervention de certains corps poreux qui ne prennent pas une part directe au phénomène chimique, mais qui paraissent agir en condensant dans leurs pores les gaz et en les amenant à un état favorable à la combinaison. Qu'on dispose à l'extrémité d'un jet de gaz hydrogène du platine spongieux, ou mieux une mèche d'amiante imprégnée de cette variété de platine très divisé qu'on nomme noir de platine, on verra ce métal rougir en peu d'instants, et mettre le feu au jet d'hydrogène. Ce dernier se sera combiné avec l'oxygène de l'air dans les pores des parcelles métalliques, et cette combinaison directe et rapide a donné lieu à un dégagement notable de chaleur. Le platine spongieux agit de même sur un mélange de gaz sulfureux et d'oxygène dont il détermine la combinaison, avec formation d'acide sulfurique anhydre.

Phénomènes qui accompagnent les combinaisons chimiques. — Les actions que nous venons d'énumérer viennent en aide à l'affinité et provoquent des combinaisons chimiques entre éléments. Il faut étudier maintenant des phénomènes qui accompagnent ces combinaisons, et nous devons considérer ici celles qui s'effectuent directement par le mélange, et, en quelque sorte, par le conflit de molécules hétérogènes. Qu'arrive-t-il lorsque la chaleur a exalté l'énergie chimique des atomes d'hydrogène et d'oxygène dans les molécules de ces gaz? Ces molécules se rompent, en quelque sorte, et les atomes hétérogènes hydrogène et oxygène se précipitent les uns sur les autres pour former des molécules d'eau. La rupture des molécules dont il s'agit donne lieu à une absorption de chaleur ; la combinaison des atomes d'hydrogène et d'oxygène s'accomplit, au contraire, avec un vif dégagement de chaleur; et ce dernier phénomène l'emportant de beaucoup sur l'autre, il en résulte, en définitive, une production considérable de chaleur qui donne lieu à un *phénomène de combustion*. Aussi, pour déterminer la combinaison de tout le

mélange gazeux, suffit-il de porter au-dessus de 500° un point quelconque de ce mélange : les gaz combinés en ce point dégagent de la chaleur qui se communique aux parties voisines, et c'est ainsi que la combustion se propage de proche en proche avec une grande vitesse. Des molécules d'eau ont pris naissance, et leurs atomes constituants hydrogène et oxygène, ont perdu sous forme de chaleur l'affinité, c'est-à-dire l'énergie chimique dont ils étaient doués auparavant.

L'exemple de la combinaison directe entre l'hydrogène et l'oxygène a été choisi entre beaucoup d'autres, car les conditions qui déterminent et accompagnent la combinaison brusque de ces deux gaz se réalisent dans une foule de cas : la chaleur ayant été appliquée extérieurement pour déterminer la combinaison en un point, celle-ci a dégagé une chaleur suffisante pour assurer la durée du phénomène. Ainsi, une spirale d'acier garnie à un bout d'un morceau d'amadou enflammé étant plongée dans une atmosphère d'oxygène, le métal directement en contact avec l'amadou est chauffé au rouge et s'unit alors à l'oxygène, en produisant un brillant phénomène de combustion. La chaleur ainsi dégagée par le fait de la combinaison, maintient l'incandescence du métal, qui continue à brûler avec un vif éclat. Ici encore le phénomène est complexe ; les molécules d'oxygène formées chacune de deux atomes se rompent, et cette décomposition donne lieu à une absorption de chaleur ; les atomes de fer, en fixant les atomes d'oxygène, donnent lieu au contraire à un vif dégagement de chaleur, et cet effet l'emportant sur le premier, le résultat est un fort dégagement de chaleur.

Lorsque le chlore s'unit à l'hydrogène sous l'influence d'une vive lumière, les molécules de chlore et les molécules d'hydrogène échangent leurs atomes et donnent naissance à deux molécules d'acide chlorhydrique. Comme dans les cas précédents, il se produit donc deux effets : premièrement, séparation des atomes dans les molécules homogènes Cl Cl et HH, c'est-à-dire rupture moléculaire ; secondement, combinaison des atomes hétérogènes Cl et H et formation de deux nouvelles molécules, acide chlorhydrique HCl. Ici encore l'effet final est un dégagement de chaleur.

Il est à remarquer que dans les expériences précédentes il a suffi, pour effectuer la combinaison, de chauffer un seul point du mélange. Une simple allumette enflammée, la plus petite étincelle électrique, déterminent, en quelque sorte, la mise en train du phénomène dont le résultat est considérable eu égard à la faiblesse des

causes qui l'ont déterminé. La chaleur dégagée est, en effet, hors de proportion avec celle qui a été dépensée pour chauffer un point du mélange.

Ce dégagement de chaleur est, comme nous le verrons plus loin en exposant les principes élémentaires de la thermochimie, une condition qui semble gouverner les réactions chimiques et en décider le sens: dans de telles réactions, une certaine quantité de l'énergie chimique qui réside dans les atomes, se dégrade en quelque sorte et devient libre sous forme de chaleur.

Voici un cas plus simple de combinaison chimique. Que l'on introduise du cuivre très divisé dans du chlore sec, les deux corps se combineront avec un vif dégagement de chaleur lumineuse et il se formera du chlorure cuivrique. Ici les atomes de chlore se sont portés purement et simplement sur les atomes de cuivre, chacun de ces derniers ayant fixé deux atomes de chlore : c'est une combinaison directe dans le vrai sens du mot ; elle s'effectue spontanément, sans le secours de la chaleur, et tout porte à croire que la chaleur de combinaison ou de combustion n'est pas diminuée, dans ce cas, de la chaleur qui serait absorbée par la disjonction des molécules de cuivre [1].

Les chimistes hollandais ont fait en 1795 une expérience célèbre, tout à fait comparable à la précédente. Ayant exposé à la lumière un mélange de chlore et de gaz oléfiant (éthylène), ils ont vu les deux gaz se condenser sous forme d'un liquide, la liqueur des Hollandais, qu'on nomme aujourd'hui chlorure d'éthylène. Ce corps résulte de la fixation directe de deux atomes de chlore sur une molécule d'éthylène et sa formation donne lieu à un dégagement de chaleur.

Combinaisons indirectes. — Les phénomènes de combinaison analysés plus haut sont des plus simples et ne donnent lieu qu'à une seule espèce de molécules composées, invariablement formées avec production de chaleur. Il peut se présenter des cas plus compliqués; sans vouloir entrer dès à présent dans des développements circonstanciés à ce sujet, il nous paraît utile de fixer les idées par un exemple.

Qu'on fasse réagir du chlore sur une solution de chlorhydrate

1. Dans le cas du cuivre et d'un grand nombre d'autres métaux, les molécules paraissent formées d'atomes isolés.

d'ammoniaque, ce dernier subira une décomposition profonde: l'acide chlorhydrique sera d'abord séparé de l'ammoniaque, et ce phénomène de décomposition absorbera autant de chaleur qu'en a dégagé la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque, tous deux étant en solution aqueuse; d'un autre côté, le chlore décomposera l'ammoniaque, en s'unissant à ses deux éléments, hydrogène et azote, et il se formera ainsi de l'acide chlorhydrique qui restera dissous dans l'eau et du chlorure d'azote qui se séparera sous forme d'une huile insoluble.

Ces réactions, qui se passent simultanément, ne laissent pas que d'être complexes et donnent lieu, les unes, à une absorption, les autres, à un dégagement de chaleur; d'un côté, la rupture des molécules de chlore et d'ammoniaque s'effectue avec absorption de chaleur; de l'autre, la combinaison des atomes isolés du chlore avec les atomes d'hydrogène et avec les atomes d'azote s'accomplit avec production de chaleur. A cela il faut ajouter que l'acide chlorhydrique, formé par l'union du chlore gazeux avec l'hydrogène de l'ammoniaque, se dissout dans l'eau avec production de chaleur. Il y a donc là au point de vue thermique des effets multiples et qui se contrarient, mais la condition maîtresse, qui semble gouverner la réaction et en décider le sens, c'est que l'affinité du chlore pour l'hydrogène l'emporte sur celle de l'azote pour l'hydrogène, car la première donne lieu à une forte production de chaleur. Aussi l'acide chlorhydrique est-il un composé plus stable que l'ammoniaque. Par contre, cette même réaction engendre indirectement, par une sorte de compensation, un composé très instable, le chlorure d'azote; ce dernier se décompose par la chaleur, par le choc, par les moindres influences chimiques, et sa décomposition instantanée donne lieu à un dégagement de chaleur.

Au reste, le phénomène de la décomposition du chlorure d'azote est complexe lui-même, et produit non seulement la séparation des atomes de chlore d'avec ceux de l'azote, mais encore la reconstitution des molécules de chlore et des molécules d'azote, qui sont formées chacune de deux atomes de la même espèce: or, la combinaison de ces atomes deux à deux dégage, sans doute, une quantité de chaleur plus grande que n'en absorbe la séparation des atomes d'azote et de chlore. Voilà pourquoi le chlorure d'azote se décompose avec dégagement de chaleur : deux phénomènes opposés, décomposition et combinaison, s'accomplissant simultané-

ment, l'effet thermique final résulte de la prépondérance du dernier. Le chlorure d'azote n'est instable que par la raison que les molécules de chlore d'une part, les molécules d'azote de l'autre, sont plus stables que lui, et dégagent en se formant plus de chaleur que n'en peut dégager la combinaison des atomes de chlore avec ceux de l'azote. Il ne faut donc pas dire que la décomposition du chlorure d'azote s'accomplit avec production de chaleur : aucune décomposition ne peut donner lieu à un dégagement de chaleur, en tant que séparation d'atomes : la chaleur ne devient sensible au dehors que lorsque les atomes entrent dans de nouvelles combinaisons, et que l'effet thermique ainsi développé l'emporte sur l'effet contraire dû à la décomposition. Remarquons encore que les molécules d'azote et les molécules de chlore étant plus stables que celles du chlorure d'azote, ces dernières ne peuvent pas se former par la combinaison directe de l'azote avec le chlore ; car la rupture des molécules stables dont il s'agit, consommerait en effet plus de chaleur que n'en dégagerait l'union de l'azote avec le chlore : la combinaison directe n'a donc pas lieu, conformément à la proposition énoncée plus haut, qu'en général les réactions qui s'accomplissent directement entre les corps, marchent dans le sens d'une dégradation d'énergie, c'est-à-dire d'une perte de chaleur.

La formation du chlorure d'azote dans la réaction précitée offre l'exemple d'une combinaison indirecte, réaction secondaire qui se greffe, en quelque sorte, sur la réaction principale, savoir : la combinaison du chlore avec l'hydrogène de l'ammoniaque.

Dans cette réaction, la décomposition de l'ammoniaque a lieu par déplacement, l'azote étant chassé de sa combinaison par le chlore. Ce genre de décomposition, très fréquent en chimie, doit être distingué de celui que provoque l'action de la chaleur sur l'oxyde de mercure ou sur le chlorure d'azote, lesquels se résolvent purement et simplement en leurs éléments.

État naissant. — A cet égard, une remarque importante doit trouver place ici ; les atomes d'azote qui s'unissent au chlore dans la réaction qui a été discutée plus haut, se trouvent, comme on dit, à l'état naissant : chaque molécule d'ammoniaque abandonne son atome d'azote, au moment où le chlore s'empare de son hydrogène.

L'état naissant favorise les combinaisons chimiques : une foule de réactions qui ne s'accomplissent pas par l'action réciproque des éléments libres, ont lieu lorsque l'un ou l'autre est à l'état naissant.

L'azote ne s'unit pas directement à l'hydrogène : il s'y combine à l'état naissant, comme dans la réaction de certains métaux sur l'acide nitrique.

L'hydrogène ne s'unit pas directement à l'aldéhyde : il s'y combine à l'état naissant pour former de l'alcool au moment où il est mis en liberté par l'action de l'eau sur l'amalgame de sodium.

Il faut considérer, dans l'interprétation de ces phénomènes, que ces éléments, l'azote de l'acide nitrique, l'hydrogène de l'eau, ne sont pas mis en liberté à proprement parler : ils ne se dégagent pas à l'état de gaz, ils n'ont pas le temps de se constituer en molécules formées chacune de deux atomes. Ce sont les atomes isolés qui agissent, et ces atomes sont pourvus encore de la chaleur de combinaison qu'ils dégageraient en s'unissant deux à deux pour former la molécule d'azote Az^2 ou la molécule d'hydrogène H^2. En d'autres termes, leur énergie chimique est plus grande : c'est là la cause de leur activité et l'explication des phénomènes de combinaison dus à l'état naissant.

Les développements qui précèdent donnent une idée sommaire des phénomènes chimiques de combinaison, des conditions qui les déterminent, des circonstances qui les accompagnent.

DÉCOMPOSITIONS CHIMIQUES

On doit distinguer divers modes de décompositions chimiques. Aux cas de combinaisons directes effectuées avec production de chaleur correspondent des décompositions pures et simples, accompagnées d'une absorption de chaleur. Les éléments en se séparant de nouveau reprennent leur chaleur de combinaison.

Dans d'autres cas, la décomposition d'une combinaison est provoquée par l'intervention d'un corps doué d'une grande énergie chimique et capable de chasser de cette combinaison un élément plus faible que lui ; ainsi le chlore chasse le brome et l'iode de leurs combinaisons avec les métaux, et à la place d'un bromure ou d'un iodure c'est un chlorure qui a pris naissance.

Plus souvent encore, lorsque deux corps sont mis en présence, ils se décomposent réciproquement en échangeant leurs éléments. Mettez en présence deux solutions salines capables de former, par double échange, un sel insoluble, ce dernier se précipitera : ainsi le chlorure mercurique et l'iodure de potassium se décomposeront récipro-

quement en formant de l'iodure mercurique, poudre rouge insoluble, et du chlorure de potassium qui restera en solution. De même le sulfate de potassium et le nitrate de baryum formeront du sulfate de baryum insoluble et du nitrate de potassium soluble. Ici les exemples abondent, et ces phénomènes de *double décomposition* signalés et dénommés par Bergman (voir page 37) comptent parmi les plus fréquents et les plus importants que nous ayons à exposer. Berthollet en avait fait l'objet d'études profondes et avait formulé sur l'action des acides sur les sels, des bases sur les sels, des sels sur les sels, des lois célèbres (voir page 49) qui ont exercé une grande influence sur le développement et sur l'enseignement de la chimie, bien que le temps ne les ait pas entièrement respectées. Berthollet avait cherché à établir que ces actions sont gouvernées par des conditions physiques telles que l'insolubilité, la volatilité. Le sulfate de potassium décompose le nitrate de baryum parce que le sulfate de baryum est insoluble ; l'acide sulfurique chasse l'acide carbonique des carbonates parce que ce dernier acide est gazeux. Il avait heureusement dévoilé, mais il avait exagéré le rôle de ces conditions physiques dans les doubles décompositions des sels. Comme toutes les réactions chimiques, ces dernières donnent lieu à des phénomènes thermiques qui en déterminent le sens dans certains cas, et quelquefois, comme l'a montré récemment M. Berthelot, contrairement aux règles formulées par Berthollet.

Il s'en faut que ces phénomènes de double décomposition soient limités aux échanges de bases et d'acides dans l'action réciproque des sels. Une foule d'autres réactions rentrent dans la même catégorie, et pour ne citer ici qu'un seul exemple, nous rappellerons la conception de Gerhardt sur la formation de l'acide chlorhydrique, dans l'action du chlore sur l'hydrogène. Une molécule de chlore réagissant sur une molécule d'hydrogène, il y a échange d'atomes entre ces molécules diatomiques l'une et l'autre, c'est-à-dire renfermant chacune deux atomes de la même espèce. Le chlore, disait Gerhardt, est du chlorure de chlore, l'hydrogène est de l'hydrure d'hydrogène et leur réaction réciproque donne naissance, par une véritable double décomposition, à deux molécules d'acide chlorhydrique. C'est en vertu d'une action du même genre que le chlore agit sur les substances organiques, lorsqu'il leur enlève de l'hydrogène; la molécule de chlore se coupe en deux; un atome de chlore s'unit à un atome d'hydrogène et se dégage sous forme d'acide chlorhydrique, l'autre

atome se substitue à cet hydrogène. Gerhardt avait été tellement frappé de la variété des réactions chimiques qui rentrent dans ce mode qu'il disait, en exagérant : tout est double décomposition. Il n'en est rien : il y a des combinaisons et des décompositions pures et simples, comme nous l'avons établi plus haut.

Dissociation. — Parmi les décompositions que provoque la chaleur, les unes s'accomplissent intégralement à une température fixe et quelquefois instantanément, comme la décomposition du chlorure d'azote dont il a été question plus haut. D'autres s'accomplissent successivement, par degrés, suivant des conditions qui ont été établies par H. Sainte-Claire Deville. Ce chimiste illustre a nommé *dissociation* ce mode particulier de décomposition. En raison de son importance, nous en traiterons dans un chapitre spécial.

CHAPITRE II

APERÇU HISTORIQUE SUR LE DÉVELOPPEMENT DE LA CHIMIE[1]

Les considérations développées dans les pages précédentes donnent une idée générale des phénomènes qui sont du ressort de la chimie, et qui ont trait à la constitution intime des corps ainsi qu'aux changements qu'elle peut éprouver. Les premières notions relatives à ces phénomènes remontent à une haute antiquité et découlent en quelque sorte des observations vulgaires et journalières sur la diversité infinie des objets qui nous entourent. Après les avoir distingués d'après leur origine, leur aspect, leurs qualités extérieures, on a reconnu par la variété de leurs propriétés la différence de leur nature, et l'on a appliqué les uns à l'amélioration des conditions d'existence, les autres à la guérison des maladies.

La chimie chez les anciens. — Un certain nombre d'inventions utiles et d'industries chimiques ainsi que la connaissance de quelques médicaments remontent dans la nuit des temps.

Les Égyptiens connaissaient l'art de travailler les métaux. Ils savaient préparer artificiellement certaines matières colorantes et connaissaient des substances propres à empêcher la putréfaction. Le vert-de-gris et la céruse étaient appliqués par eux à la préparation d'onguents et d'emplâtres.

On attribue à un peuple voisin, aux Phéniciens, la découverte de la fabrication du verre et les premiers progrès dans l'art de la teinture. Ils ont importé l'étain chez les peuples de l'Orient. En fait de

1. J'ai puisé un grand nombre de renseignements historiques dans l'excellent ouvrage de M. Hermann Kopp, intitulé « Geschichte der Chemie. Braunschweig, 1843 ».

métaux les Hébreux connaissaient l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, le fer. Du temps où écrivait Homère, ce dernier métal était encore rare parmi les Grecs, qui ont été initiés, plus tard que les Égyptiens et les Hébreux, aux procédés de la métallurgie. Le génie grec était peu porté et peu propre à l'expérimentation, et prenait volontiers pour guides la spéculation théorique et la méthode à priori. La médecine, cultivée avec éclat au siècle de Périclès, employait, sans leur faire subir de transformations, les drogues les plus simples tirées du règne végétal.

Parmi les philosophes qui ont reconnu la valeur de la méthode expérimentale, sans parvenir à l'accréditer, on cite Démocrite d'Abdère, qui vécut au cinquième siècle avant notre ère et qui avait visité l'Égypte. Aristote posait au contraire ce principe que dans la recherche et l'explication des phénomènes de la nature il fallait procéder, à priori, du général au particulier.

Il a repris et développé l'idée des quatre éléments émise, avant lui, par d'autres philosophes grecs. L'air, l'eau, la terre, le feu n'étaient pas, à proprement parler, les substances primordiales et indestructibles dont se composent toutes choses; c'étaient plutôt les représentants et les supports de certaines propriétés fondamentales : ils étaient l'expression théorique et comme le reflet de certains états de la matière.

Les propriétés que nous révèlent nos sens sont le chaud, le froid, le sec, l'humide; nous pouvons constater en outre que les corps sont lourds, légers, durs, mous; mais ce sont là des propriétés accessoires, les quatre premières sont fondamentales et peuvent se mêler, ou se combiner deux à deux : le chaud et le sec sont représentés par *le feu*, le chaud et l'humide par *l'air*, l'humide et le froid par *l'eau*, le froid et le sec par *la terre*. Aristote admettait, en outre, l'existence, dans l'univers, d'un cinquième élément plus subtil et plus éthéré, et cette cinquième puissance élémentaire d'ordre supérieur, cette οὐσία (*essentia*), a beaucoup occupé, plus tard, les partisans de sa doctrine, qui, prenant pour une entité ce qui n'était, dans la pensée du maître, qu'une notion abstraite, se sont livrés pendant longtemps à la recherche de la « essentia quinta » ou de la quintessence des corps.

Sans vouloir énumérer ici les connaissances empiriques concernant la minéralogie, la métallurgie et la chimie que possédaient les Grecs, mentionnons seulement les ouvrages de Théophraste et de

Dioscoride, qui ont vécu à quatre siècles de distance. Théophraste, qui mourut l'an 286 avant notre ère, nous a laissé le premier ouvrage de minéralogie : il mentionne le charbon de terre, le cinabre, le sulfure d'arsenic, et décrit la préparation du blanc de plomb et de la litharge. Le second a composé, dans le cours du premier siècle, un traité de matière médicale : il décrit la préparation du mercure à l'aide du cinabre et le grillage du sulfure d'antimoine ; il connait l'eau de chaux, l'oxyde de zinc, le sulfate de cuivre, le blanc de plomb, le sucre.

Pline l'Ancien a rassemblé et commenté, sans les étendre, les notions que lui ont transmises les Grecs.

On connaissait de son temps non seulement les métaux mentionnés plus haut, mais quelques-uns de leurs alliages, entre autres le laiton, bien que le zinc fût inconnu. On employait l'amalgame d'or pour la dorure; on savait transformer le fer en acier, divers métaux en oxydes que l'on employait en médecine. La potasse et probablement la soude étaient appliquées à la fabrication de divers savons, l'oxyde de plomb à la préparation de l'emplâtre. L'extraction de l'amidon se pratiquait sur une grande échelle du temps de Pline. En fait de couleurs organiques on employait le pourpre, l'indigo et divers extraits végétaux dont on savait varier les nuances à l'aide de la soude et de l'urine pourrie.

Les alchimistes. — Dans les siècles troublés qui ont précédé et suivi la chute de l'empire d'Occident, les progrès des connaissances chimiques sont enrayés comme toute culture intellectuelle, mais le dépôt en est conservé à Alexandrie, dernier refuge de la science et de la sagesse grecques. C'est en Égypte que paraît avoir surgi la notion de l'ennoblissement des métaux vils, notion qui devait apparaître, pendant un long espace de temps, comme l'idée dirigeante et le but suprême de la chimie. A partir du cinquième siècle, elle a été énoncée par les auteurs grecs qui ont vécu en Égypte ou qui étaient en relation avec l'école d'Alexandrie. A la chute de celle-ci les Arabes se sont emparés de cette idée et lui ont donné une expression claire et un fondement théorique.

C'est l'origine de l'alchimie, cette grande erreur scientifique que l'antiquité a transmise au moyen âge, et qui va grandir et se propager à travers les siècles. Les métaux sont composés de deux éléments, le soufre et le mercure, sans qu'on puisse admettre qu'il y ait identité, entre les corps ainsi nommés et les principes élémentaires des métaux. Il y a simplement analogie et ici encore, comme dans le cas des élé-

ments d'Aristote, les noms sont la représentation symbolique de certaines propriétés. Le mercure est l'élément immuable, indestructible qui donne aux métaux leurs caractères propres, leur éclat, leur ductilité. Le soufre représente ce qu'il y a de variable en eux et de décomposable. Dans les différents métaux, ces éléments sont contenus en diverses proportions et à divers degrés de pureté et de fixité.

Geber, le premier et le plus illustre des alchimistes arabes, expose ces idées au huitième siècle de notre ère. Pour lui l'or est un composé de beaucoup de mercure et de peu de soufre, tous deux dans un grand état de pureté et fortement fixés; l'étain au contraire renferme plus de soufre et le plomb encore davantage, mais dans ces métaux le mercure et le soufre sont impurs l'un et l'autre, et incomplètement fixés. Telles sont les idées qui ont donné un certain fondement théorique et une apparence de raison au grand œuvre, c'est-à-dire à la grande chimère que les alchimistes ont poursuivie avec une ténacité indomptable. Le but qu'ils se sont proposé est la transmutation des métaux vils en or et en argent, par la vertu d'une préparation merveilleuse, la *pierre philosophale*, propre à corriger les imperfections des premiers et, subsidiairement, à guérir les maladies considérées comme des imperfections de la nature humaine.

Dans la seconde moitié du septième siècle les Arabes se sont répandus dans le nord de l'Afrique, et à partir de l'an 711 ils ont pris pied en Espagne, où ils ont créé un foyer de haute culture intellectuelle, qui a rayonné sur les pays de l'Occident. Ce sont les alchimistes et médecins arabes Geber, Rhazès, Avicennes, Avenzoar, Albucasis, Averrhoès, qui ont transmis aux savants du moyen âge, non seulement la notion et le goût de l'alchimie, mais encore un grand nombre de faits nouveaux et de procédés ingénieux, sans parler des noms dont quelques-uns, alcali, alcool, aludel, alambic, sont arrivés jusqu'à nous. Geber connaissait le soufre, sa solubilité dans la potasse, sa précipitation par le vinaigre, sa combinaison avec certains métaux tels que cuivre et le mercure dont il modifie la couleur et augmente le poids. Il savait préparer la potasse par la combustion des végétaux terrestres, la soude par l'incinération des plantes marines. Il a obtenu le premier l'acide sulfurique impur par la calcination de l'alun, l'acide nitrique en chauffant ensemble le nitre et le vitriol. En ajoutant du sel ammoniac à ce dernier acide il a préparé l'eau régale avec laquelle il a appris à dissoudre l'or. Il savait distiller le vinaigre, purifier le nitrate d'argent par cristallisation, volatiliser

le sublimé, épurer les métaux nobles par le plomb. Il recommandait l'usage du filtre pour la séparation des dépôts insolubles. Quatre siècles plus tard, Albucasis a décrit notre alambic actuel et la distillation du vin.

Après le douzième siècle l'activité scientifique des Arabes se ralentit et tombe avec leur puissance; mais elle s'était propagée en France, en Angleterre, en Allemagne, en Italie, d'abord de proche en proche, à travers l'Espagne dont les Universités étaient très fréquentées dans ce temps-là : elle s'était répandue aussi à la suite des croisades.

Les tendances mystiques du moyen âge ont fait accueillir les idées de transmutation par de puissants esprits comme Albert le Grand, Roger Bacon, Arnauld de Villeneuve, Raymond Lulle au treizième et au commencement du quatorzième siècle, et Basile Valentin au quinzième siècle. Ce dernier mérite une mention spéciale, non seulement par la ferveur et l'excentricité de ses convictions alchimiques, mais surtout en raison des faits dont on lui doit la découverte et des informations nombreuses que contiennent ses ouvrages concernant la chimie des métaux. Il mentionne le premier l'esprit de sel, qu'il obtient en distillant le sel marin avec le vitriol. Il connaît l'arsenic et sa combinaison rouge avec le soufre, le réalgar; il obtient le mercure par distillation du sublimé avec la chaux; il découvre l'or fulminant et indique les procédés de préparation du nitrate de mercure, du sel de saturne, du verdet, du vitriol vert. Il sait précipiter les solutions métalliques par les alcalis, le cuivre par le fer, l'or par le mercure. On lui doit surtout la connaissance d'un grand nombre de préparations antimoniales. Il sait isoler l'antimoine à l'état de régule, il décrit les fleurs argentines, le beurre, et le verre d'antimoine, l'antimoine diaphorétique lavé. Il préconise avec ardeur ces préparations pour la guérison de diverses maladies. Enfin, il décrit diverses expériences sur l'esprit-de-vin, qu'il dulcifie par l'acide nitrique ou par l'acide chlorhydrique et qu'il emploie comme dissolvant des alcalis caustiques.

Il partage d'ailleurs les opinions théoriques de ses devanciers sur la nature des métaux; seulement il mentionne pour la première fois le *sel* comme un de leurs éléments, indépendamment du soufre et du mercure.

Basile Valentin était à la fois le plus convaincu et le plus instruit des alchimistes, et clôt la série des grands esprits qui considéraient

la découverte de la pierre philosophale comme une œuvre sérieuse et sainte, comme le couronnement d'une vie de travail et de piété. Ses ouvrages paraissent avoir été composés dans la seconde moitié du quinzième siècle. Après lui, les croyances alchimiques, sensiblement affaiblies, se sont encore maintenues pendant plusieurs siècles, mais ne dominent plus exclusivement les savants sincères qui les ont retenues. Ces derniers poursuivent leurs travaux dans une nouvelle direction, à la fois chimique et médicale, et l'art vulgaire de faire de l'or est trop souvent exploité par des charlatans et des imposteurs.

Les iatrochimistes. — Paracelse, né en 1493, à Einsiedeln en Suisse, est le premier des iatrochimistes. En 1526, il est appelé à Bâle comme professeur de chimie. Secouant l'autorité des anciens et des Arabes, il déclare que le vrai but de la chimie n'est pas de faire de l'or, mais de guérir les maladies. Indépendamment de l'antimoine que Basile Valentin avait mis en vogue, il préconise pour l'usage interne les préparations du mercure, du plomb, du fer. Il emploie le safran de Mars, le vitriol bleu et, pour l'usage externe, l'arsenic. Il exprime l'opinion que les poisons les plus énergiques peuvent devenir des médicaments précieux. Il apprend à concentrer dans des mixtures, dans des essences, dans des extraits, les principes actifs ou la quintessence d'une foule de végétaux. Il envisage la ductilité comme le principal attribut des métaux et qualifie de bâtards le zinc et le bismuth qui en sont dépourvus. Il adopte les idées qui avaient cours avant lui concernant la nature des métaux et les étend à tous les corps, qu'il envisage comme renfermant du soufre, du mercure et du sel, ces substances représentant pour lui, comme pour ses devanciers, diverses qualités de la matière et étant contenues dans tous les corps minéraux et organiques en diverses proportions et à divers degrés de pureté. Appliquant ces idées à la médecine, il admet que chaque tissu ou chaque partie du corps humain a son soufre particulier, son mercure spécial, son sel propre ; que la santé résulte du mélange de ces principes en de justes proportions et qualités, la maladie de la prédominance ou du défaut de l'un d'eux, le but de la médecine étant de rétablir ces proportions et qualités par l'administration bien entendue de substances chimiques appropriées.

Tout cela était plausible et présenté d'ailleurs avec une singulière assurance. Mais, à côté d'observations justes et de services rendus, que de contradictions et d'extravagances, quel désordre dans les

idées et dans la vie ! Le même homme qui taxait les alchimistes de fous et qui dit avoir échoué dans la préparation de la pierre philosophale, se vantait d'avoir amassé, à l'aide de l'alchimie, des richesses dépassant les trésors réunis de l'Empereur et du Pape. Il est mort dans la misère à Strasbourg, en 1541.

Avec ce réformateur aventureux, G. Agricola offre un frappant contraste. Médecin, comme tous les chimistes de ce temps, il s'est détourné de la médecine et est resté étranger à l'agitation créée par son contemporain Paracelse. Il s'est voué à la minéralogie et à la métallurgie, et son ouvrage *De re metallica, libri* XII, contient tout ce qu'on savait alors de l'extraction des métaux, de la préparation et de l'essai des minerais. Il donne une description détaillée, non seulement d'un grand nombre d'essais par la voie sèche, mais encore des appareils et ustensiles propres à les exécuter. Les fours, fourneaux, moufles, creusets, coupelles, dont il indique la forme et la construction, sont restés en usage, presque sans modification, jusque vers la fin du dix-huitième siècle. Agricola était un vrai chimiste ; il a ouvert une voie, il a été un précurseur en analyse et en docimasie.

Après lui, Libavius, Van Helmont, Glauber, Sylvius de le Boë cherchent à renouer l'alliance de la chimie et de la médecine.

Le premier, tout en s'élevant avec force contre les rêveries et les erreurs de Paracelse, et l'abus que l'on faisait des élixirs de vie et remèdes secrets préparés par voie chimique, a su discerner et retenir ce qu'il y avait de vrai dans le système, et a défendu l'efficacité des médicaments chimiques contre la Faculté de médecine de Paris qui les avait proscrits en masse. Libavius est mort en 1616, directeur du Gymnase de Cobourg. Le perchlorure d'étain qu'il a découvert a longtemps porté son nom.

J.-B. Van Helmont, gentilhomme brabançon, seigneur de Mérode, a été, parmi les admirateurs et continuateurs de Paracelse, un des plus convaincus et des plus distingués. Bien qu'il croie encore fermement à la possibilité de la transmutation des métaux et aussi à l'existence d'une substance capable de rendre tous les corps solubles, et qu'il désigne sous le nom d'*alcaheste*, il s'élève avec force contre un grand nombre d'idées acceptées de son temps. Il considère comme chimériques les tentatives de préparer avec l'or une médecine universelle, et met en doute la vertu curative des préparations de ce métal.

Il pose ce principe juste qu'un corps peut entrer dans toutes sortes de combinaisons sans perdre son individualité propre, et qu'on peut toujours le retrouver avec ses qualités premières ; que le cuivre précipité par le fer était d'abord contenu dans la liqueur ; et qu'un métal ne saurait être séparé d'une solution si celle-ci ne le renferme à l'état de combinaison. Tout cela est exact, et, s'il avait fait un pas de plus dans cette voie, Van Helmont rencontrait une conception juste de la nature des corps simples. Ce pas, il ne l'a pas fait : ses croyances alchimiques l'en ont détourné. Pourtant, il a combattu avec énergie les idées des alchimistes sur l'existence des trois principes élémentaires, le soufre, le mercure, le sel, et n'admet pas davantage les quatre éléments d'Aristote. D'après lui, le feu n'est pas une substance, non plus que la flamme, et ce qu'il y a de substantiel dans cette dernière, c'est la fumée, c'est le gaz incandescent. Voilà un progrès réel, le premier aperçu exact sur le phénomène de la combustion. Il est en rapport avec un autre progrès qui est une véritable découverte. Van Helmont apprit à distinguer de l'air atmosphérique différents fluides aériformes qu'il nomma *gaz* et dont il indiqua les modes de formation. Il savait que le gaz sylvestre, qui existe naturellement dans quelques grottes, se forme par la combustion du charbon et dans la fermentation de la bière et du vin, il n'ignorait pas que le même gaz se dégage lorsqu'on verse du vinaigre sur les pierres calcaires ou qu'on traite le sel de tartre par l'huile de vitriol. D'autre part, il établit une distinction entre les gaz et les vapeurs, les premiers ne pouvant pas, comme les autres, être réduits en liquide par un abaissement de température.

Dans les tentatives qu'il a renouvelées pour fonder la médecine sur les théories chimiques, Van Helmont a été moins heureux peut-être, mais il a suivi sa voie propre. Sans se préoccuper, comme l'avait fait Paracelse, de mettre en harmonie les phénomènes de l'économie animale avec des idées préconçues sur la composition des corps, il fait intervenir, dans l'interprétation des principales fonctions, les conditions relatives à la composition des humeurs, à leur nature acide ou alcaline et surtout à la fermentation. Toutefois, pour lui, ces conditions ne sont pas déterminantes et décisives : elles sont dominées par un principe supérieur qui gouverne toutes les fonctions de la vie organique, en première ligne la digestion, et qui semble résider dans l'estomac. C'est l'*archée* (*Archeus*), que Paracelse avait ainsi nommé. En cela, Van Helmont

se rapproche de ce dernier, et s'il donne des préceptes souvent judicieux pour la préparation d'un grand nombre de médicaments agissant par leurs vertus chimiques, il admet aussi que certains remèdes peuvent exercer une action purement dynamique sur l'archée. Par tous ces travaux et par sa double activité comme médecin et comme savant, il a cimenté cette alliance entre la médecine et la chimie dont Sylvius de le Boë a été, après lui, le plus grand promoteur.

Glauber, qui est né au commencement du dix-septième siècle, a été plutôt un chimiste. Bien qu'il se soit efforcé de démontrer la possibilité d'ennoblir les métaux, il a avoué n'y avoir jamais réussi, et s'est principalement appliqué à améliorer la préparation de certains produits et à en découvrir de nouveaux. Il apprend à séparer, par l'huile de vitriol, l'acide chlorhydrique du sel marin, l'acide nitrique du salpêtre, et découvre du même coup les sulfates formés dans ces réactions. Il s'étend sur les propriétés merveilleuses du sulfate de soude, qu'il nomme *sel mirabile*, et qui plus tard porta son propre nom. Il sait préparer certains chlorures en distillant un métal avec du sel marin et du vitriol et obtient ainsi les chlorures d'arsenic et de zinc. On lui doit aussi la découverte du nitrate et du sulfate de zinc, et, en général, des notions plus correctes sur la nature des sels dont il reconnait la composition, soit par synthèse, soit par analyse; quant aux décompositions, il les attribue, dans un certain nombre de cas, à l'action prépondérante, on dira plus tard à l'affinité, d'un des éléments se portant de préférence sur tel autre. Glauber mourut à Amsterdam en 1668.

Le système iatrochimique, qui est l'origine de l'humorisme moderne, a atteint son apogée sous François de le Boë Sylvius, né à Hanau en 1614, et mort à Leyde en 1672. Contrairement aux opinions de Paracelse et de Van Helmont, ce médecin rejette l'intervention d'un agent immatériel, d'une force directrice dans les phénomènes vitaux, qu'il essaye de ramener uniquement à des réactions chimiques. Les maladies résultent d'une perturbation survenue dans ces réactions, de la prédominance anormale, tantôt de l'élément acide, tantôt de l'élément alcalin. L'acidité et l'alcalinité des humeurs interviennent dans un grand nombre de fonctions. L'acide de l'estomac venant à se mêler, dans le duodénum, à la bile alcaline, il en résulte une effervescence et la séparation du chyle. Le sang se convertit en lait sous l'influence d'un acide faible contenu dans les glandes mammaires. D'un autre côté, les ferments jouent d'après

lui un grand rôle dans les phénomènes de l'économie animale. Celui qui existe dans la salive est le principal agent de la digestion stomacale. Nous passons sous silence beaucoup d'assertions du même genre et d'autres encore moins plausibles, qui ont contribué à jeter plus tard du discrédit, sinon sur leur auteur, du moins sur le système. De grands médecins ont cultivé la chimie après de le Boë Sylvius et ont apprécié plus sainement que lui les rapports de cette science avec la médecine ; j'ai nommé H. Boërhaave, qui illustra, comme ce dernier, l'université de Leyde, Fréd. Hoffmann et surtout Georges-Ernest Stahl, le premier chimiste de son temps et l'auteur du premier système de chimie vraiment digne de ce nom. Avant de l'exposer nous devons mentionner les noms de quelques autres savants, contemporains de Stahl et dont les travaux ont contribué à élever la chimie au rang d'une science indépendante.

Le plus éminent est sans contredit Robert Boyle, un des fondateurs et le premier président de la Société Royale de Londres. Également opposé aux doctrines des alchimistes et aux spéculations des iatrochimistes, Boyle s'attache à fonder ses opinions sur l'expérience directe. L'eau et surtout l'air deviennent l'objet de ses investigations. Il sait que ce dernier renferme un principe qui est consommé par la respiration et par la combustion. Il vérifie le fait déjà observé avant lui que les métaux augmentent de poids par la calcination et constate cet autre fait, non moins important, que lorsqu'on chauffe du plomb dans un espace d'air confiné, le volume de cet air diminue; il prouve enfin que le soufre ne brûle pas lorsqu'on le chauffe dans le vide.

Par ces découvertes, il mérite donc d'être compté, comme Jean Rey et Jean Mayow, au nombre des précurseurs de Lavoisier; mais il a été moins heureux que ce dernier dans l'interprétation des phénomènes qu'il avait si bien observés. Cette augmentation du poids des métaux par la calcination à l'air, il l'attribue à l'absorption d'un principe calorifique pondérable. Ses recherches sur l'air l'ont conduit à constater, le premier, la relation qui existe entre les volumes des gaz et les pressions qu'ils supportent, et ses compatriotes attachent encore aujourd'hui son nom à cette loi importante que Mariotte a découverte de son côté, mais plus tard. Robert Boyle est le créateur de l'analyse chimique : il découvre l'acide phosphorique, le protochlorure de cuivre ; il définit le premier les réactions caractéristiques des acides et des alcalis et partage ces derniers d'une part

en fixes et en volatils, de l'autre, en caustiques, solubles dans l'esprit-de-vin, et en non-caustiques, faisant effervescence avec les acides. A lui le mérite, enfin, d'avoir introduit dans la science les premières notions sur l'affinité et les premiers aperçus sur la constitution intime des corps, qu'il considère comme formés de très petites particules, idée qui sera reprise un siècle plus tard par Higgins et surtout, au commencement du nôtre, par Dalton, l'illustre auteur de la théorie atomique. R. Boyle mourut en 1671.

Jean Kunkel, né en 1630 à Rendsbourg, en Holstein, est bien connu par la part qu'il a prise à la découverte du phosphore dont il indiqua le premier procédé de préparation. Il a préconisé l'emploi de ce corps pour l'usage interne et recommandé les effets « de ses merveilleuses pilules lumineuses » (1678). Il était passablement imbu d'idées alchimistes, mais, sincère au demeurant, il a dévoilé les supercheries d'un grand nombre de ses confrères et s'est élevé contre l'abus que l'on faisait de son temps des prétendues teintures d'or, sans or, et contre la croyance en un dissolvant universel, l'alcaheste. Très inférieur à Robert Boyle comme érudition et comme élévation d'esprit, il a néanmoins laissé des traces dans la science, grâce à son talent d'expérimentateur.

Son contemporain G. Homberg a eu une carrière agitée et une fortune singulière. Né à Batavia en 1652 de parents originaires de Saxe, il a été élevé à Amsterdam, et s'est d'abord établi avocat à Magdebourg, où il a été initié aux sciences par le célèbre inventeur de la machine pneumatique Otto de Guerike. Bientôt il quitte le barreau pour aller étudier la médecine à Padoue, à Bologne et à Rome. Ces études terminées, après avoir visité la France et l'Angleterre où il a travaillé sous R. Boyle, il se fait recevoir docteur en médecine à Wittenberg. Là il rencontre Kunkel qui était alors chimiste de l'électeur de Saxe. Après de nouveaux voyages il se fixe pendant quelques années à Paris et y abjure le protestantisme En 1688, il part pour Rome et, après un séjour de trois années en Italie, revient à Paris où il est nommé, en même temps que Tournefort, membre de l'Académie des Sciences. Il mourut en 1715, premier médecin du duc d'Orléans.

Homberg s'est beaucoup occupé des pyrophores. L'acide borique, qu'il a isolé du borax à l'aide de l'acide sulfurique, a longtemps porté le nom de « sel de Homberg ».

Son collègue à l'Académie, Nicolas Lemery, a eu, comme lui, les

honneurs d'un éloge de Fontenelle, et, comme chimiste, il le méritait peut-être davantage, bien qu'il fût moins brillant et moins original. Il est né à Rouen en 1645. Après trois années d'études à Montpellier, il se fit recevoir « maître apothicaire » à Paris, où il donna, rue Galande, des cours de chimie qui eurent une vogue non moins grande que les médicaments sortis de son officine.

Il est l'auteur du premier traité complet de chimie, qu'il publia en 1675 sous le titre de « Cours de chymie ». Ce livre, qui a été traduit dans toutes les langues et qui a eu treize éditions du vivant de l'auteur, valut à ce dernier une grande autorité. Ses succès comme professeur et comme auteur ont assuré une renommée méritée et durable à Nicolas Lemery, qui a été moins remarquable comme savant original que comme vulgarisateur.

On lui doit cependant de nombreuses expériences sur l'antimoine et un essai de rattacher la cause des éruptions volcaniques à des phénomènes purement chimiques. L'expérience « du volcan de Lemery », mélange humide de limaille de fer et de soufre, se fait encore de nos jours dans les cours publics.

Les auteurs et les partisans de la théorie du phlogistique. — Si les chimistes que nous venons de citer ont bien mérité de la science à des titres et à des degrés divers, aucun d'eux n'a contribué directement aux progrès des idées théoriques. Il est vrai que les opinions des alchimistes sur la constitution des corps n'étaient plus acceptées par des esprits clairvoyants comme Robert Boyle, mais la critique qui s'était appliquée avec succès à discréditer ces opinions, n'avait rien mis en place. Et pourtant les fondements d'un vrai système chimique étaient jetés dès la fin du dix-septième siècle et le savant illustre qui l'a édifié au commencement du dix-huitième était presque le contemporain des chimistes que nous venons de mentionner.

Georges-Ernest Stahl est né à Ansbach en 1660. Médecin ordinaire du grand-duc de Saxe-Weimar, dès 1687, il fut appelé lors de la fondation de l'Université de Halle en 1693, à la deuxième chaire de médecine, qu'il occupa pendant vingt-deux ans.

C'est de cette époque que datent ses grands travaux et ses grands succès. Ces derniers il les rapporte modestement à Jean-Joachim Becher, qui était loin de le valoir, comme caractère et comme portée d'esprit, mais qui avait émis certaines idées nouvelles sur la constitution des « corps souterrains », c'est-à-dire des substances miné-

rales. A un certain point de vue ces idées rappellent les théories alchimiques : tous les corps renferment trois terres fondamentales, la vitrifiable, l'inflammable (terra pinguis) et la mercurielle, qui représentent la friabilité, l'inflammabilité, la volatilité; les métaux eux-mêmes et les corps inflammables, en général, renferment ces trois terres en proportions diverses, et lorsqu'ils brûlent, la terre inflammable se dégage. Voilà le point de vue nouveau que Stahl a relevé et développé. Cette terre inflammable de Becher, il l'a nommée *phlogistique*. Dès 1702, il donne une nouvelle édition du principal ouvrage de Becher, intitulé *Physica subterranea*[1], et y ajoute comme appendice le *Specimen Becherianum, fundamenta, documenta et experimenta sistens*. La théorie de la combustion prend maintenant une forme précise et sert de base aux idées théoriques sur la nature des corps combustibles et en particulier des métaux.

Une substance qui se consume à l'air, un métal qui se convertit par la calcination en une substance terreuse, en une chaux métallique, comme on disait alors, se résout en quelque sorte en ses éléments; l'un d'eux est le phlogistique qui se dégage, l'autre est le produit de la combustion ou de la calcination.

Ainsi le soufre est formé d'huile de vitriol et de phlogistique, le plomb de massicot et de phlogistique, et pour restituer ce dernier au plomb *déphlogistiqué*, c'est-à-dire au massicot, il suffit de chauffer cette chaux métallique avec un corps riche en phlogistique tel que le charbon. Stahl n'ignore pas que le métal augmente de poids par la calcination à l'air, bien qu'il perde du phlogistique, et que le contraire a lieu lorsque la chaux métallique est revivifiée en métal; mais il passe outre : le temps n'était pas venu où ces faits pouvaient être appréciés à leur juste valeur.

D'après Stahl le phlogistique joue un rôle dans certains autres phénomènes : il n'est pas sans influence sur la couleur des corps; il est en rapport avec la propriété que possèdent les métaux de s'unir au soufre ou de se combiner avec les acides : un métal complètement privé de phlogistique (un oxyde fortement calciné) ne prend plus de soufre, ne s'unit plus aux acides. Tout cela est plus ou moins exact et les faits aussi bien que l'interprétation ont été rectifiés plus tard.

Il n'en est pas moins vrai qu'il s'agit là d'une grande conception

1. *Acta laboratorii chymici Monacensis seu Physica subterranea*, 1669.

et que la notion du phlogistique donnait une explication simple et claire des phénomènes les plus importants de la chimie qu'elle rèliait en un corps de doctrine.

Aussi la nouvelle théorie s'est répandue rapidement et a obtenu l'assentiment des chimistes les plus autorisés de l'époque. Dès 1723 un ouvrage de chimie paraît à Paris, sans nom d'auteur, sous le titre *Nouveau cours de chimie suivant les principes de Newton et de Sthall* (*sic*). Dans le discours historique qui le précède, l'auteur, probablement Senac, mentionne tous les chimistes qui faisaient autorité en ce temps, Van Helmont, Lazare Ercher, Georges Agricola, Glauber, Homberg, Boyle, et ajoute : « M. Sthal a succédé à tous ces grands bommes ; il s'est élevé au-dessus d'eux en donnant à la chimie des règles qu'ils avaient cherchées inutilement; enfin M. Geoffroy a enrichi d'observations curieuses les Mémoires de l'Académie royale : personne ne peut nous donner plus de lumières que lui sur l'histoire naturelle ; par sa seule table des affinités des corps il a rendu plus de services à la chimie qu'une infinité d'auteurs par des volumes remplis de raisonnements physiques. »

Nous avons cité ce dernier passage par la raison que l'ordre des temps nous amenait à parler ici d'Étienne-François Geoffroy, né à Paris en 1672 et mort en 1731, professeur au Jardin des Plantes et au Collège de France.

Sa table des affinités parut en 1718, dans les *Mémoires de l'Académie*. Les différents corps y sont rangés pour la première fois en séries, d'après le degré de leur affinité pour une seule et même substance. Ces travaux, qui ont été développés plus tard par Bergman, ont exercé une influence marquée sur les progrès de la chimie. Par ses idées théoriques, Ét.-Fr. Geoffroy se rapproche de Stahl, sans le suivre de trop près. D'après lui, le soufre renferme de l'acide et un principe combustible, les métaux sont formés d'une base terreuse unie à la substance que Homberg avait désignée sous le nom de soufre et qui rappelle le soufre des alchimistes. C'est le phlogistique.

Un autre professeur du Jardin des Plantes a adopté plus tard les théories de Stahl avec plus de conviction et les a propagées avec ardeur. C'est P.-J. Macquer (1718-1784), l'auteur du *Dictionnaire de chimie*, dont la première édition a été publiée à Paris, en 1766. On lui doit des travaux estimés sur l'acide arsénique et sur le bleu de Prusse. Il admettait que le phlogistique est le principe colorant

de ce dernier qu'il a converti, le premier, en prussiate de potasse en le faisant bouillir avec de l'alcali.

A la même époque, A.-S. Marggraf s'est distingué à Berlin comme analyste. Très habile à observer les réactions par la voie humide, alors assez négligée, il a découvert les caractères qui distinguent la magnésie et l'alumine de la chaux et a démontré définitivement la nature particulière des deux premières terres, reconnue avant lui par Hoffmann, mais mise en doute par beaucoup de chimistes. Il a contribué, de même, à caractériser la soude, et a montré que le gypse renferme de l'acide sulfurique, de la chaux et de l'eau. C'est Marggraf qui a découvert les phosphates dans l'urine; enfin, il a retiré le premier le sucre de plantes indigènes.

En 1724, Hales avait publié un grand nombre d'expériences sur l'air et sur les corps gazeux. Vingt-six ans plus tard, Joseph Black, qui naquit à Bordeaux en 1728, les continua et les compléta. Il montra que le gaz qui se dégage dans les fermentations et par l'action des acides sur la craie, diffère de l'air ordinaire, que ce même gaz est contenu dans les alcalis dulcifiés (carbonates alcalins) et que la chaux vive le leur enlève en les rendant caustiques. Il en tira cette conséquence que la causticité ne dépend pas de la combinaison des alcalis dulcifiés avec la matière du feu, mais de la séparation d'un gaz particulier qu'il nomma air fixe. Il fit voir enfin que les alcalis non caustiques dégagent par l'action des acides ce même air fixe.

A ces faits exacts il rattache des remarques pleines de justesse et qui ont une portée générale : les alcalis caustiques sont des corps plus simples dans leur constitution que les alcalis dulcifiés, lesquels, perdant une partie de leur poids en devenant caustiques, ne sauraient être un des éléments des premiers; c'est le contraire qui a lieu, dit-il, car lorsque d'un poids donné d'un corps on retire un poids moindre d'un autre corps, ce dernier ne représente pas une combinaison, mais bien un élément du premier. On voit que Black ne s'attache pas seulement à l'apparence qualitative des phénomènes, mais qu'il appuie ses raisonnements sur des données quantitatives : en cela il est un des précurseurs de Lavoisier, aux doctrines duquel il a adhéré à la fin de sa vie. Black mourut en 1799, professeur de chimie à Édimbourg. Il est un des fondateurs de la chimie pneumatique, et fait partie de cette pléiade de savants qui ont illustré la seconde moitié du dix-huitième siècle, et qui ont si bien préparé le terrain sur lequel leur contemporain Lavoisier a élevé son magnifique

monument. Cavendish et Priestley, les continuateurs de Black en Angleterre, Bergman et le grand Scheele en Suède, ont contribué, malgré eux, à consolider ce monument par leurs découvertes, bien qu'ils aient refusé leur assentiment à son immortel fondateur.

Henry Cavendish, issu d'une ancienne et illustre famille anglaise, est né à Londres en 1731. Ayant mis au service des sciences un talent éminent et une grande fortune, il a cultivé avec un égal succès la physique et la chimie. Ses expériences sur la densité de la terre sont devenues classiques; ses recherches sur les gaz sont fondamentales. Avant lui on les dégageait dans des vessies; il apprit à les recueillir sur l'eau. Il s'appliqua aussi à déterminer toutes leurs propriétés et principalement leur densité. Auteur de la découverte de l'hydrogène (1766), il reconnut que ce gaz est beaucoup plus léger que l'air, qu'il est impropre à entretenir la combustion et la respiration, qu'il fait explosion avec l'air atmosphérique, et que poids égaux de divers métaux, traités par l'acide sulfurique étendu, en dégagent des volumes inégaux. Plus tard (1784-1785), il montra que la combustion de l'hydrogène donne lieu à la formation de l'eau et, chose digne de remarque, que le poids de cette eau est égal à celui des deux gaz composants. Ses expériences sur l'acide carbonique et sur l'azote ne sont pas moins importantes. Ayant préparé le premier de ces gaz en dissolvant le marbre dans l'acide chlorhydrique, il reconnaît qu'il est impropre à entretenir la combustion; il détermine sa solubilité dans l'eau et dans d'autres liquides; il montre que ce gaz, absorbé par la potasse, rend celle-ci cristallisable et que des poids égaux de potasse carbonatée et de marbre dégagent des quantités inégales d'air fixe; enfin, chose importante, il reconnaît que la combustion d'un corps ne dégage cet air fixe qu'à la condition que ce corps renferme une matière végétale ou animale, c'est-à-dire du charbon. Un autre travail (1783) est relatif à l'analyse de l'air, dont Lavoisier avait déterminé la composition approximativement, quelques années auparavant. Ayant employé pour cette analyse l'eudiomètre à bioxyde d'azote, Cavendish a obtenu des résultats sensiblement exacts et a constaté que la composition de l'air se maintient constante en tous lieux et en toutes saisons. Enfin, il a découvert la composition de l'acide azotique, qu'il a obtenu en faisant passer une série d'étincelles électriques à travers un mélange d'oxygène et d'azote, en proportions convenables et en présence de l'eau.

Tant de travaux exacts, faits pour la plupart à une époque où

l'oxygène était déjà découvert, auraient dû, ce semble, détourner Cavendish de l'hypothèse ruinée du phlogistique : il y persista et chercha même à lui donner un corps, en proclamant l'identité de ce principe avec l'hydrogène. Il admet qu'en se combinant avec les chaux métalliques, cet hydrogène ou phlogistique reconstitue les métaux et qu'il peut en être séparé de nouveau par l'action des acides faibles, argument ingénieux mais inexact, car l'auteur néglige ou ignore le fait de la formation de l'eau dont il méconnaît la nature après en avoir fait la première synthèse. Cavendish mourut en 1810.

Moins fortuné que lui; Joseph Priestley, génie pénétrant, esprit inquiet, caractère obstiné, a rencontré dans la science les plus grands succès et dans la vie les plus dures vicissitudes. Né en 1733, à Fieldheat dans le Yorkshire, il a été successivement commis marchand, étudiant en théologie, prédicateur, professeur de langues à l'Académie de Warrington, secrétaire et pensionnaire du comte Shelburne, le futur marquis de Lansdown. Plus tard nous le trouvons pasteur dissident à Birmingham, ardent aux controverses religieuses et politiques, en butte à la haine de ses concitoyens, à tel point que, dans une émeute, son église, sa maison et celles de ses amis furent saccagées et brûlées. Ayant sauvé sa vie, Priestley, part pour l'Amérique en 1794, et va s'établir aux sources du Susquehannah. Il y mourut en 1804, âgé de soixante et onze ans, après avoir mené de front jusqu'au bout les études théologiques et le culte passionné de la chimie. La gloire impérissable de Priestley est la découverte d'un grand nombre de gaz et notamment celle de l'oxygène.

Il a obtenu pour la première fois ce dernier, à Pâques 1774, en chauffant le précipité *per se* ou oxyde rouge de mercure. Il en a indiqué les principales propriétés, celle d'entretenir la combustion et la respiration, celle de faire naître des vapeurs rouges au contact de l'oxyde d'azote. Il a reconnu aussi que les végétaux laissent dégager ce gaz par les feuilles et purifient ainsi l'air qui est vicié par la respiration et la combustion. Priestley améliora notablement les procédés de la chimie pneumatique, en se servant le premier du mercure pour recueillir les gaz. Ce progrès lui a permis de découvrir, indépendamment du protoxyde d'azote et de l'oxyde de carbone, la plupart des gaz solubles dans l'eau, savoir les gaz sulfureux, muriatique, ammoniac et fluosilicique.

Partisan obstiné du phlogistique, Priestley chercha à adapter à cette théorie toutes ses grandes découvertes ; selon lui, un gaz entre-

tient la combustion d'autant plus vivement qu'il est plus pauvre en phlogistique et qu'il est apte à en prendre davantage. Des deux éléments de l'air, l'un en est entièrement dépourvu, c'est l'air déphlogistiqué (l'oxygène) ; l'autre, impropre à la combustion, est au contraire saturé de phlogistique. L'air ordinaire en est partiellement saturé; il en fixe pendant la combustion et la respiration et c'est précisément parce qu'il est apte à s'unir au phlogistique des corps combustibles que sa présence est nécessaire pour entretenir le feu.

Il faut reconnaître que Joseph Priestley a entièrement méconnu le rôle de l'oxygène et de l'air dans les phénomènes de la combustion et qu'il a immortalisé son nom par des découvertes dont il a ignoré ou amoindri la portée.

Torbern Bergman (1735-1784) a illustré le sien par ses travaux sur l'affinité et par les progrès qu'il a fait faire à l'analyse chimique. L'affinité consiste dans l'attraction réciproque des plus petites particules et les actions chimiques sont déterminées par le degré de cette force attractive. Lorsqu'un corps donné est en présence d'une combinaison, s'il peut exercer sur l'un de ses éléments une attraction prépondérante, il décomposera la combinaison, en se portant sur l'élément de son choix. Pour déterminer les degrés de cette attraction, Bergman a fait de nombreuses expériences dont il groupe les résultats en disposant les corps en séries, à l'exemple de Geoffroy l'aîné, selon la force de leur affinité pour un élément donné. Et dans la construction de ses tables, comme dans la discussion de ses expériences, il a eu soin de séparer les opérations par la voie humide des réactions par la voie sèche. Il admettait qu'au sein d'un dissolvant les affinités réciproques des corps ne varient point avec la température, qu'elles peuvent se modifier lorsqu'on fait réagir les mêmes corps en les fluidifiant par la chaleur, mais que dans ce cas encore elles sont indépendantes des variations de température. En conséquence, il a construit, pour marquer les degrés de l'affinité d'un élément donné pour les autres corps, deux séries de tables, l'une se rapportant aux réactions par voie humide, l'autre aux opérations par la voie sèche : travail immense, car Bergman a expérimenté sur 59 corps différents et a étudié les affinités de chacun d'eux. Chose importante à noter ici, il a fortement insisté sur le caractère électif de l'attraction chimique, et a considéré non seulement l'action d'un élément donné sur un autre, ou un sur un composé, mais encore la décomposition réciproque de deux combinai-

sons, déterminée, d'après lui, par la plus grande somme des attractions entre deux de leurs éléments : c'est ce qu'il nommait la ***double affinité élective*** (doppelte Wahlverwandschaft).

Si Bergman est en ces matières un maitre dont les opinions ont exercé une influence qui dure encore, il ne semble pas qu'il ait été à la même hauteur comme expérimentateur. Son œuvre est grande pourtant. Il est un des fondateurs de l'analyse, dont il a amélioré le principe et les méthodes. Dans ses travaux analytiques, il s'est moins attaché à séparer et à obtenir à l'état isolé les éléments des corps qu'à les engager dans des combinaisons dont la composition fût parfaitement connue, procédé fort rationnel et qui est en pleine vigueur aujourd'hui. C'est surtout l'analyse par voie humide, qualitative et quantitative qui lui doit des perfectionnements, en ce qui concerne le choix des réactifs, l'indication exacte de leur mode d'action, la marche des opérations.

Il a publié un grand nombre d'analyses d'eaux minérales, de sels, de minéraux, de pierres précieuses. Il attaque ces dernières par fusion avec les alcalis ou les carbonates alcalins, méthode encore usitée aujourd'hui. Il a souvent recours au chalumeau, dont il cherche à répandre et à perfectionner l'application, distinguant pour la première fois les effets de la flamme oxydante de ceux de la flamme réductrice.

Si les résultats obtenus sont souvent entachés d'inexactitude, il faut songer à la faiblesse des moyens employés, aux défaillances de la théorie, et aussi, comme le fait remarquer M. H. Kopp, à l'absence du contrôle précieux qu'a fourni plus tard la théorie des proportions fixes [1]. Telle est, en peu de mots, l'œuvre considérable de Bergman en analyse. Parmi ses autres découvertes, nous mentionnerons celle de l'acide oxalique qu'il a obtenu par l'oxydation du sucre et qu'il a nommé saccharique.

Il est resté jusqu'à sa mort, arrivée en 1784, partisan convaincu du phlogistique, qu'il regardait, lui aussi, comme identique avec l'hydrogène.

Tel a été l'ascendant de cette grande conception, qu'un chimiste plus éminent que Bergman, son compatriote illustre, Charles-Guillaume Scheele, n'a pas pu s'en détacher, bien qu'il ait contribué à l'ébranler par ses immortelles découvertes. Il naquit à Stralsund

1. *Geschichte der Chemie*. T. I, p. 248.

en 1742. Dans sa jeunesse il apprit la pharmacie à Gothembourg, et l'a exercée pendant vingt-trois ans dans différentes villes, d'abord comme aide, puis comme patron, mais toujours dans une situation plus que modeste. Il est mort à Köping en 1786, à quarante-trois ans. Encore apprenti en pharmacie, Scheele découvre l'acide nitreux. Son travail le plus étonnant est relatif au manganèse, qu'on appelait alors magnésie noire. Il reconnaît que ce minéral renferme un métal particulier, le manganèse. En le traitant par l'acide muriatique il découvre le chlore, et à ces grandes découvertes il ajoute celle de la baryte. Du spath fluor Scheele retire l'acide fluorhydrique, du wolfram l'acide tungstique, du sulfure de molybdène l'acide molybdique ; il isole le premier l'acide arsénique. En distillant le bleu de Prusse avec l'acide sulfurique il découvre l'acide prussique. Et dans le domaine alors presque inexploré de la chimie organique quelle riche moisson de découvertes! Pour l'extraction des acides végétaux Scheele crée des méthodes encore usitées aujourd'hui, et qui lui font découvrir les acides tartrique, citrique, malique, oxalique, gallique. Du lait aigri il retire l'acide lactique, des calculs urinaires l'acide urique, des eaux qui surnagent l'emplâtre simple, le principe doux des huiles que M. Chevreul a nommé glycérine.

Dans ce genre d'analyse qu'on nomme médiate ou qualitative et qui consiste à séparer les uns des autres des principes mélangés, Scheele est un maître qui n'a jamais été surpassé. Il était moins habile et moins porté par conviction aux déterminations quantitatives qu'il a négligées, tant il est vrai qu'à l'époque où il vivait de grands esprits pouvaient méconnaître la portée de cette méthode dont Lavoisier est le vrai fondateur.

Dans le livre de Scheele sur l'air et le feu, nous trouvons la preuve de cette assertion ; l'abondance et la nouveauté des faits y surprennent autant que la pauvreté des conclusions.

Après avoir montré que l'air est formé de deux éléments, qu'il sépare au moyen d'une solution de foie de soufre, il constate que l'un d'eux, l'air vicié, est impropre à entretenir la combustion, et que l'autre, l'air de feu, l'active vivement. Il réussit à isoler ce dernier, après Priestley sans doute mais indépendamment de lui, en calcinant l'oxyde de mercure ou le peroxyde de manganèse. Il reconnaît que les métaux calcinés à l'air absorbent cet air de feu, et le perdent lorsqu'ils se réduisent : voilà les faits qu'il met au jour, sans parler de la découverte de l'hydrogène sulfuré qui est consi-

gnée dans cet écrit. Et voici quelles sont les conclusions : tous les corps combustibles renferment du phlogistique qui est une substance subtile et légère. L'oxygène, qui n'en renferme presque point, est formé d'une matière saline, d'un faible poids, unie à de l'eau. Pendant la combustion, le phlogistique du corps qui brûle s'unit à cette matière saline et se dégage sous forme de chaleur et de lumière. Ce qui reste des éléments du corps combustible après le départ du phlogistique s'unit à l'eau de l'oxygène pour former le résidu de la combustion. D'après cela, il est évident que ce dernier devrait peser moins que le corps combustible et l'oxygène, car l'un et l'autre ont dû perdre quelque chose de matériel par le fait de la combustion. Nous savons qu'il n'en est pas ainsi, et Scheele n'aurait pas commis cette erreur si, au lieu de considérer uniquement l'apparence qualitative des phénomènes, il avait invoqué le secours de la balance pour découvrir les relations de quantité. Cette gloire ne lui était pas réservée. Elle est échue en partage à un génie supérieur dont il est temps maintenant de retracer l'œuvre à grands traits.

LAVOISIER ET SON ÉPOQUE

Caractère général de son œuvre. — Antoine-Laurent Lavoisier est né à Paris en 1743. Ayant reçu une éducation distinguée, il se voua avec ardeur à l'étude des mathématiques et de la chimie. G.-F. Rouelle, démonstrateur au Jardin des Plantes, l'a initié dans cette dernière science : aucune autre ne lui est restée étrangère, et l'on sait ce qu'il a fait en physique et en physiologie. Ainsi préparé et largement pourvu d'ailleurs de tous les dons du génie et de la fortune, il a pu aborder avec un égal succès les sujets les plus divers. A l'âge de vingt et un ans, il remporte un prix que l'Académie avait mis au concours sur cette question : l'éclairage d'une grande ville. Son mémoire le met en évidence et lui ouvre les portes de l'Académie dès 1768, époque à laquelle commencent ses grands travaux. En 1771, il sollicite et obtient la charge de fermier général, grande situation qui le met en état de cultiver la science avec de puissants moyens, de rendre au pays des services signalés comme directeur des poudres et salpêtres; mais qui est devenue plus tard le prétexte d'accusations injustes et l'occasion d'une fin lamentable. Aucun savant n'a su allier à la richesse de l'imagination et à la hauteur des vues théoriques, plus de précision dans l'esprit et un sens plus pratique.

On peut s'étonner que le créateur d'un nouveau système scientifique et de la vraie méthode en chimie, ait eu le goût et le privilège de se distinguer comme membre de la Commission des poids et mesures, comme membre de l'Assemblée provinciale d'Orléans, comme administrateur de la Caisse d'escompte, comme auteur de divers écrits d'économie politique. Physicien consommé, il a fait paraître dès 1772 un mémoire sur la chaleur latente, quelques années plus tard, des recherches sur les gaz et les vapeurs, qu'il envisagea comme des combinaisons de liquides avec le calorique. Les travaux qu'il a exécutés avec Laplace sur les chaleurs spécifiques ont formé le point de départ des recherches modernes sur ce sujet. Et que dire de ses découvertes sur la respiration et la perspiration, et de ses vues sur le rôle de l'oxygène dans l'économie (1777), sinon qu'elles ont été un trait de lumière pour la physiologie, digne pendant de la découverte de la circulation du sang par Michel Harvey.

A une activité si fructueuse, à une vie si noble et si bien remplie, la hache révolutionnaire a mis fin le 8 mai 1794.

Lavoisier a été le grand réformateur de la chimie. A l'hypothèse du phlogistique, il a victorieusement opposé une théorie nouvelle de la combustion qui, en définissant la notion de corps simple et celle de la combinaison, a pu être étendue à tous les corps et est devenue le fondement d'un système nouveau et durable.

Les faits relatifs à l'augmentation de poids des métaux pendant la combustion ont formé le point de départ des travaux de Lavoisier et le nœud de ses découvertes. Ils n'étaient pas inconnus de son temps, mais ils avaient été négligés. Jean Rey, médecin du Périgord, avait reconnu dès 1630 que les métaux augmentent de poids pendant la calcination, par le fait de l'absorption de l'air[1].

Robert Boyle avait confirmé le fait, en y ajoutant ce trait important, que la conversion du plomb en litharge dans un espace limité d'air, donne lieu à une diminution du volume de cet air (page 29). Son contemporain et compatriote, le médecin Jean Mayow, avait soupçonné, dès 1669, que l'air n'est pas formé par une seule et même substance, mais qu'il renferme des particules plus propres que les autres à entretenir la combustion et que ces particules, qu'il

1. Jean Rey. *Essays sur la recherche de la cause par laquelle l'estain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine.* « Je réponds et soutiens glorieusement, dit-il, que ce surcroît de poids c'est de l'air. »

nommait « nitro-aereæ », enlevées à l'air par les corps qui brûlent, sont aussi absorbées par le sang dans les poumons. Mais ces observations si justes étaient demeurées stériles.

Lavoisier les confirme, les multiplie par une série d'expériences décisives et les met dans leur vrai jour par une discussion brillante. La combustion n'est pas une décomposition, c'est une combinaison résultant de la fixation d'un des éléments de l'air sur le corps combustible. Celui-ci augmente de poids en se consumant, et ce poids qui s'y ajoute est précisément celui du corps gazeux absorbé. La découverte du gaz éminemment propre à entretenir la combustion, par Priestley, donne une nouvelle force à cette théorie. Lavoisier qui l'a faite de son côté, nomme ce gaz oxygène et montre qu'il est un des éléments de l'air, par une expérience à jamais mémorable : après avoir absorbé ce gaz, non pas par le foie de soufre qui ne peut plus le céder, mais par le mercure auquel on peut l'enlever de nouveau, il fait du même coup l'analyse et la synthèse de l'air.

Des faits ainsi établis et de la discussion des relations de poids mises pour la première fois dans leur vrai jour, Lavoisier tire des arguments décisifs contre la théorie du phlogistique. Le tout, disait-il, est plus grand que la partie : les produits de la combustion, plus pesants que les corps combustibles, ne sauraient être un des éléments de ceux-ci ; car rien ne se perd dans les réactions chimiques et rien ne se crée, la matière étant indestructible. Si donc les corps augmentent de poids en brûlant, c'est par le gain ou l'addition d'une nouvelle matière ; lorsque, d'un autre côté, les chaux métalliques ou oxydes sont revivifiés, ce n'est pas par la restitution du phlogistique, c'est par la perte de l'oxygène qu'ils renferment. C'est ainsi que Lavoisier établit le premier la nature élémentaire des métaux, et fixe, en général, la notion des corps simples. Il reconnaît comme tels les corps dont on ne peut retirer qu'une seule espèce de matière et qui, soumis à l'épreuve de tous les agents physiques ou chimiques, se retrouvent toujours les mêmes, indestructibles, indécomposables. Ayant ainsi imprimé à un grand nombre de substances primordiales le sceau d'une individualité propre, il abolit définitivement les idées anciennes sur la nature des éléments et anéantit à jamais l'espoir de réaliser des transmutations. Cette illusion séculaire, ni encouragée, ni détruite par les partisans du phlogistique, devait durer, en effet, aussi longtemps que les métaux étaient envisagés comme des corps composés.

Ces corps simples ainsi définis, Lavoisier les représente comme

doués du pouvoir de s'unir entre eux, de manière à former les corps composés ou combinaisons chimiques, cette union s'effectuant sans perte de substance, de telle sorte qu'on retrouve dans la combinaison toute la matière pondérable des corps constituants. Il est vrai que cette union s'effectue souvent avec dégagement de chaleur et de lumière, mais c'est là un phénomène d'un autre ordre, de nature physique, et incapable d'affecter les relations pondérales des éléments qui se combinent.

Ces grands principes forment la base de la chimie. Universellement acceptés, ils nous paraissent si simples, si indiscutables aujourd'hui qu'ils s'imposent en quelque sorte comme des axiomes. Ils ne l'étaient pas alors et l'on a quelque peine aujourd'hui à mesurer la puissance de l'effort qu'il a fallu faire pour les établir. C'est la gloire de Lavoisier de les avoir proclamés, disons mieux, de les avoir démontrés. Il l'a fait dans une série de travaux fortement enchaînés par l'idée dominante et devenus immortels par la sagacité des expériences, la clarté de l'exposition, la rigueur des déductions. Et si quelque chose pouvait rivaliser avec les découvertes mêmes du grand maître, ce serait sa méthode, cette méthode qui consiste à appliquer la balance à tous les phénomènes chimiques, et qui est sienne parce qu'il en est le vrai promoteur. C'est la seule bonne en chimie. Non-seulement elle n'a pas été remplacée, mais on ne comprendrait pas qu'elle pût l'être.

La succession des travaux de Lavoisier. — Après avoir esquissé à grands traits l'œuvre de Lavoisier, nous devons aborder maintenant quelques détails et indiquer le développement de ses doctrines par la suite des découvertes qui lui appartiennent ou qui sont dues à ses successeurs.

En 1772, Lavoisier considère pour la première fois le fait de l'augmentation de poids des métaux par la calcination. Il démontre, en outre, que le soufre et le phosphore augmentent de poids lorsqu'ils brûlent à l'air, et que cette augmentation est due à l'absorption d'une certaine quantité d'air. Enfin il établit que la réduction des chaux métalliques donne lieu à un dégagement d'air. Quelques-unes de ces expériences sont décrites d'une manière détaillée dans un mémoire publié en 1774. Ayant maintenu de l'étain longtemps en fusion dans un vase clos, Lavoisier observa, comme R. Boyle, une diminution du volume de l'air. A ce fait connu il ajoute cette observation importante, que l'augmentation du poids de l'étain représente précisément

le poids de l'air qui rentre dans le vaisseau, lorsqu'on ouvre celui-ci après le refroidissement. C'était démontrer que l'étain augmente de poids parce qu'il absorbe de l'air, car l'air qui disparait du vaisseau par absorption pèse évidemment autant que celui qui le remplace à volume égal, à la fin de l'expérience.

Peu après la découverte de l'oxygène par Priestley, en 1774, Lavoisier fait paraître un nouveau mémoire où il montre que dans la calcination des métaux et la combustion, ce n'est pas l'air tout entier, mais un de ses éléments qui est absorbé; il nomme cet élément air vital ou air éminemment propre à entretenir la combustion et la respiration. L'ayant préparé, comme Priestley, par la calcination de la chaux mercurielle, il montre que celle-ci est une combinaison d'air vital et de mercure et admet par analogie que toutes les chaux métalliques possèdent une semblable composition. Partant de ce fait connu de son temps que les chaux métalliques, chauffées avec du charbon, se convertissent en métal, tandis qu'il se dégage de l'air fixe (acide carbonique), Lavoisier envisage ce dernier comme une combinaison de charbon et d'air vital. Il admet, en outre, que cet air vital est un des éléments du salpêtre qui entretient si vivement la combustion du charbon. La composition de l'air fixe fut établie un peu plus tard, par une brillante synthèse. Ayant effectué la combustion du diamant, pour la première fois, depuis la célèbre expérience des académiciens *del Cimento*, Lavoisier montra que l'unique produit de cette combustion est l'air fixe nommé depuis acide carbonique.

Ainsi inaugurées, ses recherches sur la composition des acides furent continuées en 1777 par l'étude de l'acide phosphorique. Après avoir constaté de nouveau que le phosphore augmente de poids en brûlant, Lavoisier précise le rôle de l'air dans le phénomène, en démontrant que le cinquième du volume de cet air est absorbé par le phosphore.

D'autres expériences entreprises dans le cours de la même année le fortifient dans cette conviction, que des deux éléments de l'air, un seul est capable d'entretenir la combustion. Ses travaux sur la composition de l'acide sulfurique se rattachent aux précédents. Il démontre que cet acide diffère du gaz sulfureux par une plus grande proportion d'oxygène. Il indique les mêmes relations de composition entre l'acide nitrique et le bioxyde d'azote que Scheele venait de découvrir. Il signale comme un composé intermédiaire entre ces deux corps, la vapeur rouge, produit de l'oxydation directe de l'oxyde

d'azote. Tous ces travaux mettent en évidence le rôle que joue, dans la formation des acides, cet « air éminemment propre à entretenir la combustion et la respiration » qu'il nomme pour la première fois *oxygène* dans un mémoire publié en 1778.

Plus tard, il revient aux oxydes et passe aux sels. S'étant efforcé de déterminer les rapports suivant lesquels l'oxygène s'unit aux métaux, il envisage les oxydes comme les éléments nécessaires de tous les sels. Avant lui, la constitution de ces derniers était généralement méconnue. On les représentait tantôt comme formés par l'union d'un acide à un métal, tantôt comme renfermant les éléments d'une chaux métallique et ceux d'un acide, les faits alors connus étant invoqués tour à tour à l'appui de l'une ou de l'autre manière de voir. On savait que la litharge est capable de former un sel en se dissolvant dans le vinaigre; mais on connaissait aussi un grand nombre de sels résultant de l'action d'un acide sur un métal, et l'on obtenait le vitriol blanc, par exemple, en faisant réagir l'acide sulfurique étendu sur le zinc. Le dégagement d'hydrogène qui accompagne cette dissolution, d'abord passé inaperçu, avait reçu plus tard une fausse interprétation. Lavoisier démontra que cet hydrogène provient de la décomposition de l'eau qui prend part à la réaction et dont l'oxygène se fixe sur le zinc. Ce n'est donc pas le zinc, mais le zinc oxydé qui s'unit à l'acide sulfurique. L'action est différente, mais les résultats sont analogues, lorsque le cuivre se dissout dans l'acide nitrique : c'est ce dernier qui est décomposé dans ce cas; cédant une partie de son oxygène au métal, il est ramené à l'état de vapeur rouge, tandis que l'oxyde de cuivre formé s'unit à l'excès d'acide nitrique.

Telle est l'interprétation que donna Lavoisier des phénomènes de dissolution des métaux dans les acides, phénomènes dont la diversité avait embarrassé ses prédécesseurs et dont le sens leur avait échappé.

Ayant ainsi reconnu le rôle de l'oxygène dans la formation des acides, des oxydes, des sels, il jeta, par quelques définitions très simples, les fondements d'un nouveau système de chimie.

Un acide résulte de l'union d'un corps simple, ordinairement non métallique, avec l'oxygène.

Un oxyde est un composé de métal et d'oxygène.

Un sel est formé par l'union d'un acide avec un oxyde.

Ces principes, démontrés pour les corps oxygénés, pouvaient s'étendre immédiatement aux autres combinaisons chimiques. Le soufre, le phosphore, en s'unissant aux métaux, forment des composés du

même ordre que les oxydes et qui résultent de l'union de deux éléments, soufre et métal, phosphore et métal. Seuls les composés formés par le chlore restaient en dehors du système. Berthollet ayant admis que le chlore est de l'acide muriatique oxygéné, les chlorures ont longtemps passé pour des sels oxygénés. Mais cette erreur, qui a été corrigée plus tard, ne portait aucune atteinte à la nouvelle théorie, qui représentait les corps simples comme doués du pouvoir de se combiner entre eux, sans perte de substance, de manière à former des composés de divers ordres, suivant leur complication. Les composés les plus simples, formés de deux éléments, sont binaires du premier ordre : tels sont les acides, les oxydes, les sulfures, etc. D'un autre côté, les acides et les oxydes sont doués eux-mêmes du pouvoir de s'unir pour former les composés binaires du second ordre, qui sont les sels. Mais quel que soit le degré de complication d'un composé, on peut toujours y discerner deux parties constituantes, deux éléments immédiats, ceux-ci étant des corps simples ou des corps composés. Dans le vitriol vert ou sulfate de fer, les éléments, fer, soufre, oxygène sont groupés de telle sorte qu'une partie de l'oxygène est unie au fer pour le constituer à l'état d'oxyde, qu'une autre partie est combinée avec le soufre pour former de l'acide sulfurique, uni lui-même à l'oxyde de fer : ainsi, l'acide et l'oxyde sont les éléments immédiats du vitriol vert.

Il en résulte que tous les composés chimiques sont binaires; dans tous l'affinité s'exerce sur deux éléments simples ou composés. Ceux-ci s'attirent ou s'unissent en vertu d'une certaine opposition de propriétés qui est précisément neutralisée par le fait de leur union. C'est là le trait caractéristique du système, ce qu'on a nommé plus tard le *dualisme :* il est à la fois le fondement de la théorie et le principe de la langue. Et cette langue chimique, si admirable dans sa clarté concise, n'a pas peu contribué au triomphe des idées, à la fin du dernier siècle.

Les collaborateurs de Lavoisier. — Il y avait alors au parlement de Dijon un avocat général, Guyton de Morveau, qui consacrait noblement ses loisirs à l'étude de la chimie et de la minéralogie. Né en 1737, il avait conquis par des travaux littéraires le titre de membre honoraire de l'Académie de Dijon.

Vers 1777, les cours qu'il faisait dans cette ville, la publication d'un traité de chimie et quelques travaux sur la désinfection attirèrent sur lui l'attention : en 1783 il se démit de ses fonctions judiciaires pour se vouer entièrement à l'étude de la chimie. Il y a

illustré son nom. Venu à Paris en 1791 comme membre de l'Assemblée nationale, il y mourut en 1816, après avoir rempli diverses fonctions élevées dans l'État et dans l'enseignement. Il professa à l'École polytechnique jusqu'en 1811.

Guyton de Morveau avait été frappé, dès ses premières leçons publiques, des inconvénients de la nomenclature en usage, si l'on peut appeler ainsi une langue sans règles et sans clarté, collection de mots bizarres et de synonymes fatigants. En 1782, il proposa de nouvelles dénominations qui ne furent pas acceptées, mais qui portaient en elles le germe d'une vraie nomenclature.

Désigner par le nom même la composition d'une substance, tel était le but et le principe de la réforme entreprise par Guyton de Morveau. Elle trouva un puissant appui dans Lavoisier qui, de son côté, réussit à gagner à la nouvelle doctrine l'auteur de la nomenclature. Une entente s'établit ainsi, en 1787, et grâce à l'influence prépondérante de Lavoisier et au concours de Berthollet et de Fourcroy, la nouvelle langue s'adapta à la nouvelle théorie.

Les noms expriment la composition, mais comme celle-ci est binaire, chaque dénomination est formée de deux mots. La classe des combinaisons oxygénées a servi de modèle pour toutes les autres. Les composés les plus simples de l'oxygène sont les acides et les oxydes. Ces deux mots indiquent l'un et l'autre la présence de l'oxygène : ils marquent le genre de combinaison; l'espèce est indiquée par un second mot, qui fait connaître le nom du corps simple combiné avec l'oxygène. Ainsi on dit acide sulfurique, oxyde de plomb ou oxyde plombique. S'agit-il d'exprimer les divers degrés d'oxydation d'un seul et même corps, la nomenclature est féconde en artifices ingénieux; elle fait précéder l'un ou l'autre mot de prépositions grecques ou latines ou elle ajoute à l'adjectif des terminaisons variables. Elle dit: acides hyposulfureux, sulfureux, sulfurique pour marquer la richesse croissante des acides du soufre en oxygène; protoxyde de plomb, bioxyde de plomb, pour indiquer les degrés d'oxydation du plomb.

Deux mots de même pour désigner les sels, l'un marquant le genre déterminé par l'acide, l'autre l'espèce déterminée par la base métallique. Les mêmes principes ont été appliqués à la nomenclature des composés que le soufre et le phosphore forment avec les métaux. Mais ce n'est pas ici le lieu d'insister sur ces détails, notre but étant seulement de faire ressortir l'influence des nouveaux noms sur la pro-

pagation des nouvelles idées. A partir de 1790, époque de la chute définitive de la théorie du phlogistique, la notion fondamentale du système de Lavoisier, savoir le dualisme dans les combinaisons, s'est introduite dans l'esprit du lecteur, savant ou écolier, avec les mots mêmes de la langue chimique, et l'on sait quelle est en pareil cas la puissance des mots.

Parmi les autres collaborateurs de Lavoisier nous avons déjà nommé Berthollet et Fourcroy.

Claude-Louis Berthollet était né, en 1748, à Falloire en Savoie. Après avoir pris le grade de docteur en médecine à Turin, en 1772, il se fixa à Paris, où il conquit, par son talent, les plus hautes positions et par la droiture de son caractère, l'estime universelle. Il a rempli successivement les fonctions de directeur des teintures, de commissaire général des monnaies, de professeur à l'École normale et à l'École polytechnique. En 1799 Berthollet accompagna Bonaparte en Orient, où il prit une part active aux travaux de l'Institut d'Égypte. A la fondation du premier Empire, Napoléon lui conféra la dignité de sénateur et le titre de comte. Berthollet passa les dernières années de sa vie dans une retraite pleine de dignité et qui n'était pas un repos, car il groupa autour de lui l'élite des savants de ce temps-là, fondant avec les Laplace, les Gay-Lussac, les Thenard, cette société d'Arcueil dont les mémoires sont un des monuments de notre science. Il mourut en 1822.

Berthollet adhéra un des premiers aux doctrines de Lavoisier. Il en fit la déclaration publique en 1785, année qui vit paraître aussi quelques-uns de ses travaux les plus importants. De cette époque datent ses recherches sur l'ammoniaque dont il démontra la composition, ses travaux sur le chlore dont il découvrit le pouvoir décolorant, et dont il étudia l'action sur les alcalis, qui donne naissance au chlorate de potasse. Il envisageait alors le chlore comme de l'acide muriatique suroxygéné, l'acide muriatique lui-même comme renfermant de l'oxygène en proportion moindre, conception inexacte mais qui était conforme aux idées de Lavoisier. Plus tard, à l'occasion de ses recherches sur l'acide prussique (1786) et sur l'hydrogène sulfuré (1789), acides dont il fixa la composition et qu'il reconnut exempts d'oxygène l'un et l'autre, il montra le premier que le rôle de ce dernier gaz, envisagé comme générateur des acides, avait été exagéré, observation bien importante et dont la portée n'a été reconnue que beaucoup plus tard, car les exceptions signalées par Berthollet à la règle de Lavoisier, de-

vaient se multiplier et sont devenues le point de départ d'une théorie plus générale sur la nature des acides.

On doit à Berthollet des recherches étendues et des vues élevées sur l'affinité. Nous avons vu que Bergman avait rattaché l'énergie et les degrés de la force chimique purement à la nature qualitative des éléments qui réagissent. Berthollet fait intervenir de nouveaux facteurs et cherche à ramener les manifestations de l'affinité aux principes de la mécanique générale, idée juste dont il a en partie faussé les conséquences, entreprise grandiose qui ne pouvait pas aboutir de son temps.

L'affinité réciproque de deux corps n'est pas, selon lui, une force invariable, ou dépendant seulement de la température comme on l'avait admis avant lui. Elle se modifie suivant les quantités des substances qui réagissent et aussi suivant les conditions physiques des produits de la réaction. Tous les corps sont doués d'affinités, les uns pour les autres, à des degrés divers; mais le résultat d'une action chimique n'est pas influencée uniquement par la force de l'affinité. Pour que celle-ci puisse s'exercer, il est nécessaire que le contact s'établisse entre les plus petites particules; or il peut arriver que ces dernières soient soustraites à l'action chimique par leur insolubilité, ou par leur volatilité, circonstances qui peuvent contrarier le libre jeu de l'affinité. Celle-ci peut être entravée, en outre, par les quantités des corps qui se trouvent en présence et qui réagiront l'un sur l'autre, non seulement suivant le degré de leur affinité, mais aussi suivant leurs poids respectifs, c'est-à-dire suivant le produit de ces deux facteurs que Berthollet nomme « masse chimique ».

Ainsi, lorsque deux corps sont mis en présence d'un troisième, les deux premiers s'en emparent et se le partagent suivant le rapport de leurs masses chimiques. Il en résulte un état d'équilibre qui peut être troublé, toutefois, lorsqu'un des produits de la réaction se dérobe par son insolubilité ou sa volatilité. Dans ce càs, la réaction s'achève dans un sens déterminé et la décomposition devient complète.

S'il était vrai que les corps réagissent les uns sur les autres suivant leurs masses chimiques, il en résulterait que l'affinité d'un corps pour un autre devrait être d'autant plus grande qu'il faudrait moins du premier pour saturer le second, et que, par exemple, l'affinité de diverses bases pour un même acide devrait décroître avec leurs capacités de saturation pour cet acide, c'est-à-dire avec les proportions croissantes de bases nécessaires pour le saturer. Il n'en

est pas ainsi, comme on sait, mais Berthollet attribuait ces anomalies ou exceptions aux variations de la cohésion, admettant que la loi énoncée plus haut ne s'appliquerait dans sa rigoureuse simplicité qu'aux corps possédant la même cohésion et la même élasticité.

En principe, il n'admettait pas la fixité des proportions chimiques; d'après lui, les corps peuvent se combiner en proportions quelconques, pourvu que les conditions physiques de cohésion et d'élasticité soient les mêmes pour ces corps et pour les combinaisons qui en résultent. Il n'en est plus de même lorsque ces conditions varient. Deux corps sont en présence : parmi les combinaisons qu'ils peuvent former, l'une se distingue par la prédominance de la cohésion ou de l'élasticité, c'est-à-dire de la volatilité; les éléments de cette dernière sont alors combinés en proportions définies, par la raison qu'elle cristallise, qu'elle est insoluble ou qu'elle est volatile. Ainsi, Berthollet admet les proportions définies, non comme une loi générale, mais comme un fait accidentel se produisant sous l'empire de forces étrangères à l'affinité.

Telles sont, en substance, les vues profondes qu'il a développées : c'était un système fortement enchaîné dont toutes les propositions étaient rigoureusement déduites et coordonnées. Ce qu'il y avait de nouveau dans ce système est resté : l'influence des conditions physiques est réelle, bien qu'elle ait été exagérée; il en est de même de l'influence des masses, dont le rôle a été précisé par une théorie moderne, celle de la dissociation.

Législateur profond, Berthollet a donc exercé sur le développement de la science une influence considérable et a attaché son nom à des propositions que nous aurons à exposer plus tard. En essayant de rattacher les phénomènes chimiques aux lois de la mécanique, il a ouvert une voie dans laquelle la chimie va entrer maintenant. Et pourtant les prémices de son système étaient contestables, et les voici : Deux corps peuvent se combiner en proportions quelconques, lorsqu'ils sont soustraits à l'influence des conditions physiques. Cette proposition a soulevé presque immédiatement une vive opposition et la thèse contraire a été victorieusement soutenue par Proust.

Joseph-Louis Proust, né à Angers en 1755, est un des grands noms dont la chimie est redevable à la pharmacie. Élève de Rouelle, il a débuté à Paris, où il a obtenu au concours le poste de pharmacien en chef de la Salpêtrière. Appelé plus tard en Espagne, il a longtemps professé la chimie à Ségovie, à Salamanque, à Madrid.

Des revers de fortune l'ayant ramené en France, il fut appelé à l'Académie en 1816, puis se retira dans sa ville natale, où il mourut en 1826.

Proust a été plus qu'un analyste exercé et perspicace; esprit élevé, il a su tirer de ses analyses la loi fondamentale de la chimie, savoir la fixité des proportions chimiques : de plus, il a enrichi la science d'un grand nombre de découvertes. On lui doit celle du glucose, celle de la leucine, qu'il nomma oxyde caséeux. Ses travaux sur les métaux font époque. Il avait remarqué dès 1799 que lorsqu'on dissout le carbonate de cuivre naturel dans un acide et qu'on précipite ensuite la solution par un carbonate alcalin, on obtient une quantité de carbonate de cuivre égale à celle du carbonate naturel qui avait été dissous. Proust a tiré de ce fait la conclusion que la composition du carbonate de cuivre est fixe et exactement la même, soit que le sel ait pris naissance et se soit déposé dans les profondeurs de la terre, soit qu'on l'ait formé artificiellement. Ses recherches ultérieures lui ont permis de généraliser cette conclusion, et parmi ces recherches il faut citer principalement celles qui sont relatives à la composition des deux oxydes d'étain, des sulfures de fer, du sulfure d'antimoine. Dans tous ces composés, le rapport en poids entre les deux éléments est constant, et si deux corps simples sont capables de former plusieurs composés, en se combinant entre eux en diverses proportions, on constate, pour chaque degré de combinaison, un rapport constant entre les éléments. Au reste, ces degrés sont peu nombreux d'après Proust; il n'en existe que deux ordinairement, mais les composés ainsi formés peuvent s'unir entre eux; ainsi le minium et le fer magnétique constituent des oxydes intermédiaires de plomb et de fer. Leur composition est pareillement définie, et dans tous ces oxydes, la proportion de l'élément qui varie, l'oxygène, s'élève non pas graduellement mais par sauts brusques. Quant aux oxydes qui semblent échapper à cette règle et chez lesquels l'analyse signale des proportions variables d'oxygène, ils constituent des mélanges, en proportions diverses, de plusieurs oxydes, ou d'oxydes et de métal, ou d'oxydes et d'hydrates, chaque élément du mélange possédant d'ailleurs une composition fixe.

Proust opposa ces faits qu'il a découverts à ceux qu'invoquait Berthollet à l'appui de l'opinion contraire, que nous avons indiquée plus haut et qu'il a principalement développée dans son célèbre ***Essai de statique chimique.*** Commencée en 1801, cette mémorable discussion s'est prolongée jusqu'en 1808. Le souvenir en est

ineffaçable, tant par la grandeur des résultats acquis que par les rares qualités déployées par les champions, tous deux obstinés et puissants dans la lutte, et également animés du respect de la vérité et des convenances. La loi des proportions fixes est sortie triomphante de ce grand débat.

Mais dans les lois qui président aux combinaisons chimiques, il y a d'autres traits qui ont échappé à la sagacité et de Berthollet et de Proust.

Nous allons les indiquer, mais pour cela il nous faut remonter le cours des années.

Les lois de nombres en chimie. — A l'époque où Lavoisier posait les bases de la chimie moderne, un savant allemand, C. F. Wenzel, travaillait obscurément à établir la composition d'un grand nombre de sels. Ses recherches sont consignées dans un ouvrage intitulé : *Carl Friedrich Wenzel. Lehre von der Verwandschaft der Körper. Dresden*, 1777[1]. Il y rapporte les analyses qu'il a faites de la plupart des sels connus de son temps. Ses déterminations ont pour objet les proportions d'acides et de bases contenues dans les sulfates, nitrates, muriates, carbonates, borates, acétates, etc. Toutes ces analyses sont rapportées à 240 parties d'acide aussi concentré que possible; et pourquoi 240 parties? par la raison qu'il faut 240 parties d'acide sulfurique pour former du soufre avec 16 parties de phlogistique! Wenzel, on le voit, est partisan des doctrines de Stahl. Quoi qu'il en soit, voici quelques-unes de ces analyses disposées en séries.

	QUANTITÉS DE BASES SATURÉES PAR		
	240 d'acide sulfurique.	240 d'acide nitrique.	240 d'acide muriatique.
Potasse	$290\frac{3}{7}$	$223\frac{2}{3}$	$440\frac{4}{9}$
Soude	$190\frac{2}{5}$	$143\frac{9}{10}$	286
Ammoniaque	$168\frac{3}{4}$	$119\frac{3}{11}$	$249\frac{2}{3}$
Chaux	$162\frac{1}{2}$	$122\frac{2}{3}$	$231\frac{2}{5}$
Magnésie	$149\frac{2}{3}$	$93\frac{1}{3}$	$196\frac{2}{7}$
Zinc	206	128	$325\frac{5}{}$
Fer	175	224	$253\frac{1}{5}$
Plomb	$310\frac{5}{6}$	802	640
Cuivre	$191\frac{2}{3}$	128	273
Mercure	»	829	$765\frac{7}{8}$
Argent		432	$729\frac{1}{9}$

Parmi ces résultats, un certain nombre sont entachés d'erreurs

1. L'édition que nous avons sous les yeux porte la date de 1782.

graves : il n'est donc pas étonnant que Wenzel n'ait pas reconnu que les quantités de bases qui saturent un poids d'un acide, sont proportionnelles aux quantités de bases qui saturent le même poids d'un autre acide. En réalité, cette grande loi de la proportionnalité entre les quantités des corps qui entrent en combinaison, a échappé à Wenzel, si bien qu'il ne mentionne nulle part, dans l'ouvrage cité, le fait de la permanence de la neutralité, après la double décomposition de deux sels neutres. Au contraire, dans un chapitre annexé à cet ouvrage et intitulé : *Application de la doctrine de l'affinité des corps à certains cas particuliers*, traitant de la double décomposition par voie sèche, entre le cinabre et le chlorure d'argent, entre le sulfate de cuivre et l'acétate de plomb, il dit expressément qu'il reste dans l'un et dans l'autre cas un excès d'un des éléments, de chlore (d'acide muriatique) dans le premier cas, de cuivre dans le second. C'est donc à tort que Berzelius et après lui beaucoup d'autres auteurs ont attribué à Wenzel la découverte de la loi de proportionnalité. Cette loi a été énoncée quelques années plus tard par un autre chimiste, J. D. Richter, obscur et diffus dans ses productions, mais doué d'une singulière pénétration et d'une rare persévérance.

Le point de départ des recherches de Richter est le fait, connu de son temps, de la permanence de la neutralité dans la double décomposition de deux sels neutres. Il s'agit de donner l'explication de ce fait ; Richter la trouve et l'exprime clairement. Dans le premier volume, paru en 1792, de ses *Anfangsgründe der Stöchyometrie oder Messkunst Chemischer Elemente*, il s'exprime ainsi : Soient A et B les poids ou « masses » de deux combinaisons (sels) neutres qui se décomposent exactement, les nouveaux corps demeurant neutres ; soit a la masse d'un élément dans A et b la masse d'un élément dans B ; les masses des deux éléments en A seront $a + (A - a)$ et en B ils seront $b + (B - b)$. Avant la décomposition, les rapports des masses (poids) dans les combinaisons neutres seront :

$$\frac{A - a}{a} \text{ et } \frac{B - b}{b}.$$

Après la décomposition, les masses des éléments dans les nouveaux produits seront $a + (B - b)$ et $b + (A - a)$, et les rapports de ces masses seront :

$$\frac{B - b}{a} \text{ et } \frac{A - a}{b}.$$

Si donc on connait le rapport des masses (des éléments), dans les combinaisons primitives, on connait aussi ce même rapport dans les nouvelles combinaisons.

Richter désigne sous le nom de *séries de masses*, les quantités d'éléments analogues (acides ou bases) qui se combinent avec un même poids d'un autre élément, et il établit de telles séries dès 1793. Dans la suite de l'ouvrage que nous venons de citer il énonce clairement cette proposition : que les différentes quantités de bases qui forment des sels neutres avec 1000 parties d'acide muriatique anhydre, forment aussi des sels neutres avec un même poids (1394 parties) d'acide vitriolique (sulfurique) anhydre. Il en résulte, selon la formule donnée plus haut, que si l'on prend un poids A d'un muriate (chlorure) renfermant 1000 parties d'acide et un poids A — 1000 de base, d'autre part un poids B d'un sulfate renfermant 1394 parties d'acide sulfurique et B — 1394 d'une seconde base, cette quantité de la dernière base neutralisera aussi exactement 1000 parties d'acide muriatique, tandis que la quantité A — 1000 de la première base suffira pour neutraliser exactement 1394 parties d'acide sulfurique. Si donc on mêle les deux sels primitifs, le muriate et le sulfate neutres, il résultera de leur double décomposition un nouveau muriate et un nouveau sulfate pareillement neutres. C'est ainsi que Richter explique le fait de la permanence de la neutralité, lorsque deux sels échangent leurs bases et leurs acides. Il a donné à cette époque (1793), et dans le même ouvrage, les premières « séries de masses » pour les bases alcalines et terreuses, c'est-à-dire les quantités équivalentes de bases et d'acides saturant 1000 parties d'acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique.

Voici ces séries :

	Acide sulfurique.	Acide muriatique.	Acide nitrique.
Potasse.	1606	2239	1143
Soude	1212	1699	867
Alcali volatil	638	889	453
Baryte.	2224	3099	1581
Chaux	796	1107	565
Magnésie.	616	858	438
Alumine	526	734	374

Ces nombres sont loin d'être corrects, mais la loi de proportionnalité à laquelle Richter a justement attaché son nom s'en dégage pourtant. Les ayant corrigés et complétés plus tard, il a énoncé en ces ter-

mes la loi dont il s'agit : « Les masses d'alcalis ou de terres alcalines, quand elles maintiennent la neutralité avec une même masse d'un quelconque des trois acides volatils (sulfurique, muriatique, nitrique), conservent toujours les mêmes rapports entre elles. » La pensée est juste, bien que la forme ne soit pas heureuse. Tel qu'il est, l'énoncé précédent contient en germe la théorie des proportions chimiques, car il s'applique à toutes les combinaisons. Richter lui-même l'a présenté sous une forme plus générale dans ses *Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie.*

Ce n'est pas tout : on doit à sa pénétration une autre découverte importante qui est en rapport avec celle que nous venons de mentionner. Il s'agit des sels métalliques proprement dits. Lorsque deux de ces sels se décomposent par double affinité, c'est-à-dire lorsqu'ils échangent leurs bases et leurs acides, le métal de l'un rencontre dans l'autre justement la quantité d'oxygène nécessaire pour le maintenir en dissolution dans l'acide ; en d'autres termes, les quantités de divers métaux nécessaires pour former des sels neutres absorbent la même quantité d'oxygène, proposition très exacte qui a pris plus tard une forme plus claire lorsqu'on a dit que les quantités d'oxydes qui se combinent avec des quantités équivalentes de différents acides renferment la même quantité d'oxygène.

Les travaux de Richter, qui sont fondamentaux en chimie, ont été à peine remarqués de son temps ; les erreurs qui entachent un grand nombre de ses analyses, certaines conséquences fausses que l'auteur en avait tirées[1], de plus une exposition diffuse et uelquefois obscure, ont jeté quelque discrédit sur son œuvre. Il a trouvé heureusement un commentateur clairvoyant et ingénieux, G.-E. Fischer, et plus tard un historien et un continuateur, Berzelius.

Fischer a donné en 1802 une traduction allemande des recherches de Berthollet sur l'affinité. Il s'est appliqué, dans cet écrit, à exposer et à simplifier les déductions que Richter avait tirées du fait de la persistance de la neutralité, après la décomposition de deux sels neutres. Il a réussi dans cette tâche, et la simplification qu'il a apportée dans l'énoncé de la loi de proportionnalité consiste en ceci : Richter avait donné pour chaque acide et pour chaque base une série de neutra-

1. Richter a cherché à démontrer que les quantités de bases qui saturent un même poids d'acide représentent les termes d'une progression arithmétique et que les quantités d'acide qui se combinent à un même poids de base forment les termes d'une progression géométrique.

lisations; il avait déterminé les quantités de bases qui saturent 1000 parties d'acide sulfurique, 1000 parties d'acide nitrique, 1000 parties d'acide chlorhydrique ; il avait indiqué d'un autre côté les quantités d'acide nécessaires pour saturer 1000 parties de chaque base. Il avait bien reconnu que les nombres inscrits dans chaque série sont proportionnels aux nombres inscrits dans les séries analogues, mais il avait inutilement multiplié le nombre de ces dernières. Fischer a reconnu qu'on pouvait les condenser en une seule, en rapportant les quantités de bases et d'acides à une seule unité, savoir 1000 parties d'acide sulfurique. De fait, il a donné la première table d'équivalents et la voici :

BASES		ACIDES	
Alumine	525	Acide fluorique	427
Magnésie	415	— carbonique	577
Ammonium	572	— sébacique	706
Chaux	793	— muriatique	712
Soude	859	— oxalique	755
Strontiane	1329	— phosphorique	979
Potasse	1605	— formique	988
Baryte	2222	— sulfurique	1000
—	—	— succinique	1209
—	—	— nitrique	1405
—	—	— acétique	1480
—	—	— citrique	1583
—	—	— tartareux	1694

Les nombres inscrits dans les deux colonnes représentent, en effet, des quantités équivalentes de bases et d'acides. Pour neutraliser une base quelconque de la première série par un acide quelconque de la seconde, il faut mettre en présence les quantités de cet acide et de cette base placées en regard du nom. Ces nombres expriment les rapports de neutralité entre les bases et les acides, et le tableau qui les renferme, résume sous une forme saisissante et commode la composition d'un grand nombre de sels neutres. Ce tableau fait partie d'une note de Fischer qui a été insérée dans la statistique chimique de Berthollet[1]. Voici comment s'exprime ce dernier au sujet des travaux de Richter : « Les observations précédentes me paraissent con- « duire nécessairement à cette conséquence que je n'ai fait qu'in- « diquer dans mes recherches sur les lois de l'affinité, mais que « Richter a établie positivement : savoir, que les différents acides

1. T. I, p. 134; 1802.

« suivent des proportions correspondantes avec les différentes bases « alcalines pour parvenir à un état neutre de combinaison : cette « considération peut être d'une grande utilité pour vérifier les expé- « riences qui sont faites sur les proportions des éléments des sels « et même pour déterminer celles sur lesquelles l'expérience n'a « pas encore prononcé et pour établir la méthode la plus sûre et la « plus facile pour remplir cet objet si important pour la chimie. »

Ainsi Berthollet apprécie justement l'importance des découvertes de Richter, même au point de vue du perfectionnement de l'analyse chimique. Jusque-là celle-ci avait manqué de guide et de contrôle : elle n'en sera plus dépourvue, car les rapports suivant lesquels des éléments connus entrent dans des combinaisons nouvelles, pourront être déduits de la loi de proportionnalité, et la composition d'une foule de combinaisons inconnues pourra être calculée d'avance. Aussi bien l'analyse chimique a-t-elle conduit, à l'époque dont nous parlons, à de grandes découvertes, et parmi ceux qui l'ont cultivée avec le plus grand succès il faut citer Klaproth et Vauquelin.

Les grands analystes de la fin du siècle dernier. — M. H. Klaproth, né en 1743 à Wernigerode dans le Harz, est parmi les contemporains allemands de Lavoisier celui qui adhéra le premier aux doctrines antiphlogistiques. Après avoir longtemps exercé la pharmacie à Berlin, il devient professeur de chimie à l'école d'artillerie et, en 1809, à l'Université de Berlin. Il mourut en 1817.

On doit à Klaproth les analyses de plusieurs centaines de minéraux, exécutées par des méthodes qu'il a souvent perfectionnées et rapportées, dans leurs détails, avec une fidélité scrupuleuse. Un grand nombre d'entre elles sont encore citées aujourd'hui. Attentif à découvrir et à discuter les causes d'erreur, Klaproth tient compte le premier de l'influence des vases employés dans les opérations. Les préceptes qu'il donne pour la décomposition des silicates sont encore suivis, notamment en ce qui concerne l'emploi du carbonate de baryte qu'il a indiqué le premier. Sa sagacité, son habileté consommée, jointes à une application soutenue, l'ont conduit à de brillantes découvertes, celles de l'urane et de la zircone en 1789, du titane en 1789, du cérium en 1803. Dès 1782 il avait reconnu la nature particulière du tellure, qui avait été observé d'abord par Müller de Reichenstein. Mentionnons encore la découverte de l'acide mellique, qu'il a faite en 1799.

Louis-Nicolas Vauquelin a marché sur les traces de Klaproth, avec un talent plus varié, qui s'est exercé sur toutes les parties de la

chimie. Né en 1763 à Hébertot, en Normandie, il fut admis en 1780 au laboratoire de Fourcroy, qu'il a servi d'abord dans l'emploi le plus humble et dont il est devenu plus tard le collaborateur et l'ami. Ses rares qualités et ses succès le mirent immédiatement en évidence et lui ouvrirent les portes de l'Académie dès 1791. Sa science n'était égalée que par sa modestie. Habile entre tous dans l'expérimentation, il était moins exercé à la parole et, par une singulière fortune, il a professé partout, car il a occupé successivement les chaires de chimie à l'École des mines, à l'École polytechnique, au Collège de France, à l'École de pharmacie, dont il devint le directeur, au Jardin des Plantes et enfin à la Faculté de médecine, où il succéda à Fourcroy. Il a aussi occupé les postes d'inspecteur des mines et de directeur du bureau de garantie.

Ses fonctions à l'École des mines et l'amitié de Haüy lui mirent entre les mains un grand nombre de minéraux. Les analyses qu'il en a faites devinrent l'occasion de ses plus grandes découvertes. Du plomb rouge de Sibérie il isola en 1797 l'acide chromique, dont il démontra la nature et dont il nomma le radical métallique « chromium ». Un an plus tard il retira de l'émeraude une nouvelle terre, la glucine, qu'il caractérise comme distincte de l'alumine. Ses travaux en chimie organique sont nombreux et importants. Un grand nombre ont été faits en collaboration avec Fourcroy, qui a trouvé en Vauquelin un secours précieux ; car l'esprit vaste du premier, enclin aux grandes généralisations, qu'il exposait à merveille, était moins apte à instituer des expériences rigoureuses et à en suivre les détails, art difficile où excellait le second.

Parmi les travaux qu'ils ont publiés en commun, citons leurs recherches sur les urines, dans le cours desquelles ils obtinrent pour la première fois à l'état de pureté l'urée, qui avait été entrevue par Rouelle; puis diverses études sur les acides organiques, où ils firent connaître l'identité de l'acide pyroligneux avec l'acide acétique. La découverte de l'acide quinique (1806) appartient en propre à Vauquelin; celle de l'allantoïne (1807) lui est commune avec Buniva, celle de l'asparagine avec Robiquet (1806).

Ce dernier chimiste, ainsi que Pelletier et Caventou, les auteurs de la découverte de la quinine et de la cinchonine, appartenaient à l'école de Vauquelin. Son élève le plus illustre a été M. Chevreul, qui est né à Angers en 1786, et dont les travaux sur les corps gras, poursuivis de 1811 à 1823, avec autant de sagacité que d'esprit de suite,

font époque dans l'histoire de la chimie, car ils ont doté la science non seulement d'un grand nombre de découvertes, mais encore de nouvelles méthodes. Nous aurons à exposer les unes et les autres.

Vauquelin mourut en 1829. Élève de Fourcroy, il a été le collègue de Lavoisier dans l'ancienne Académie des sciences. Avec lui disparaît le dernier des chimistes français dont l'illustration remonte à la fin du siècle dernier. Ceux qui vont surgir maintenant appartiennent au nôtre. Bien qu'ils n'aient été ni les contemporains, ni les disciples immédiats du grand maître, ils se sont inspirés de sa méthode et font partie de son école, génération illustre qui a disparu récemment de la scène et dont les travaux constituent en grande partie le trésor de la science moderne. Nous pourrions donc clore ici cet exposé historique, car les noms que nous allons citer se trouveront inscrits à chaque page de ce livre. Il est nécessaire pourtant d'en détacher quelques-uns, d'abord parce qu'ils brillent d'un éclat sans pareil, et aussi parce qu'ils se rattachent à des travaux dont il importe de fixer la date et dont l'enchaînement historique jette quelque jour sur le développement des doctrines actuelles.

Les continuateurs de Lavoisier. — Quatre chimistes, Dalton, H. Davy, Gay-Lussac, Berzelius, ont conquis au commencement de ce siècle une juste autorité, et le dernier l'a exercée avec une fermeté prépondérante pendant plus de trente ans.

Le plus ancien est John Dalton, né en 1766 à Eaglesfield, dans le Cumberland. Par la profondeur et l'importance de ses conceptions théoriques, il s'est placé au premier rang ; pour l'éclat des découvertes et la précision des méthodes il cède le pas, semble-t-il, aux autres, car ses travaux, antérieurs aux leurs, se ressentent encore des tâtonnements d'une période de transition. Comme Gay-Lussac, Dalton a cultivé avec un égal succès la physique et la chimie. Ses recherches sur la dilatation des gaz, sur l'évaporation, sur la tension des mélanges gazeux, sur la force élastique des vapeurs, sont encore classiques aujourd'hui. Il s'était fixé à Manchester en 1793 et y professait les mathématiques et les sciences physiques. Ayant quitté plus tard sa position officielle, il continua à donner des leçons de chimie dans cette ville, et plus tard, à partir de 1804, alternativement à Londres, Leeds, Birmingham, Glasgow. Son autorité comme professeur lui valut une grande considération et une situation indépendante quoique modeste. Dalton a été un philosophe et sa mémoire est vénérée en Angleterre, comme celle de Faraday, l'un

et l'autre ayant été, par le génie comme par le caractère, des modèles accomplis.

En 1801, Dalton s'occupait à Manchester de recherches concernant l'action de l'air sur le bioxyde d'azote, en présence de l'eau. Il avait remarqué que l'oxygène contenu dans 100 volumes d'air s'unissait soit à 36, soit à 72 volumes de bioxyde d'azote, suivant les conditions de l'expérience, et qu'il restait au-dessus de l'eau du gaz azote pur. Il en a conclu que cette combinaison s'effectuait entre l'oxygène et une certaine quantité de bioxyde d'azote ou le double de cette quantité, mais non entre des quantités intermédiaires, du bioxyde d'azote prenant naissance dans le premier cas, de l'acide nitreux dans le second. Dans cette observation on voit poindre en germe la loi des proportions multiples, bien qu'elle ne soit pas encore énoncée dans le mémoire dont il s'agit[1]. Elle a été émise, en même temps que l'hypothèse atomique qui en donne l'explication, dans une communication que Dalton a faite à son compatriote Thomson en août 1804. Il étudiait alors la composition du gaz des marais et reconnut que pour la même quantité de carbone ce gaz contient une quantité d'hydrogène exactement double de celle qui est contenue dans l'hydrogène bicarboné. D'après une autre indication de Thomson, Dalton a tiré les fondements de sa théorie des faits qu'il a observés sur la composition des combinaisons d'azote et d'oxygène, et l'on peut admettre, en effet, que l'observation rappelée plus haut sur l'absorption de l'oxygène par le bioxyde d'azote lui avait fourni un premier aperçu sur la composition de ces combinaisons. En tous cas, il est difficile de bien préciser, sinon la date des découvertes de Dalton, du moins l'ordre raisonné et l'évolution successive de ses idées et de séparer dans leurs origines la découverte de la loi des proportions multiples et la conception de l'hypothèse atomique.

Le fait est que, dans un mémoire sur l'absorption des gaz par l'eau, lu en octobre 1803, devant la Société littéraire et philosophique de Manchester dont il est devenu plus tard le président, Dalton attribuait, chose inexacte d'ailleurs, l'inégale solubilité des divers gaz à cette circonstance que leurs dernières particules ne sont pas également pesantes et que les atomes élémentaires qui les constituent y entrent en nombres inégaux.

1. *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester*. T. V, p. 535.

Dès cette époque, Dalton avait donc envisagé l'hypothèse atomique comme fournissant l'explication théorique du fait des proportions définies et du fait des proportions multiples. En effet, sans développer ces idées, il les énonce implicitement dans une table des poids atomiques qui est jointe au mémoire cité plus haut. Les poids des dernières particules y sont rapportées à celui de l'hydrogène pris pour unité.

CORPS SIMPLES		CORPS COMPOSÉS	
Hydrogène	1	Eau.	6,5
Oxygène	5,5	Ammoniaque.	5,2
Azote	4,2	Protoxyde d'azote . . .	13,7
Phosphore	7,2	Bioxyde d'azote	9,3
Soufre.	14,4	Acide nitrique	15,2
Carbone	4,3	Hydrogène phosphoré .	8,2
—	—	Hydrogène sulfuré. . .	15,4
—	—	Acide sulfureux. . . .	19,9
—	—	Acide sulfurique . . .	25,4
—	—	Oxyde de carbone. . .	9,8
—	—	Acide carbonique. . .	15,3
—	—	Gaz des marais	6,3
—	—	Gaz oléfiant.	5,3
—	—	Éther	9,6
—	—	Alcool.	15,1

Il est vrai que ces chiffres sont incorrects, mais cette imperfection ne saurait masquer la grandeur et la simplicité de la conception théorique. Dalton considère ici les composés chimiques, comme formés par l'addition d'atomes élémentaires dont il cherche à déterminer les poids relatifs; il en résulte que la somme des poids des atomes qui forment un composé donné représente le poids atomique de ce composé. Ainsi un atome d'hydrogène pesant 1 et un atome de carbone 4,3, la combinaison formée d'un atome de carbone et d'un atome d'hydrogène, gaz oléfiant, pèsera 5,3; et la combinaison formée d'un atome de carbone et de deux atomes d'hydrogène, gaz des marais, pèsera 6,3. On voit par cet exemple, et il serait facile d'en tirer d'autres de ce tableau, que non seulement la loi des proportions définies et celle des proportions multiples, mais encore l'hypothèse atomique y sont implicitement contenues; car s'il est vrai que les combinaisons se forment par l'addition d'atomes ayant des poids déterminés et s'unissant toujours dans le même rapport pour chaque composé donné, il est clair que les rapports entre ses éléments seront fixes et que la plus petite parcelle d'un composé offrira

la même composition que la masse tout entière. On peut donc résumer ainsi l'œuvre du grand maître anglais :

La loi des proportions définies confirmée et généralisée.

La loi des proportions multiples introduite dans la science.

Ces deux lois reliées l'une à l'autre et interprétées théoriquement par l'hypothèse des atomes.

Cette hypothèse, renouvelée des philosophes grecs, avait été énoncée vaguement avant Dalton, entre autres par Higgins, qui avait admis dès 1790 que les combinaisons des corps entre eux se font par la juxtaposition d'atomes en proportions diverses, mais très simples ; seulement il attribuait à tous ces atomes les mêmes poids, ce qui enlève toute valeur à son idée. C'est donc à tort qu'on avait représenté Higgins comme un des auteurs de la théorie atomique moderne. Cet honneur appartient sans partage à Dalton. Les idées de ce profond chimiste ont commencé à se consolider et à se répandre vers 1808. Thomson et Wollaston élargissaient à cette époque la loi des proportions multiples, le premier par des analyses de l'oxalate neutre et du bioxalate de potasse, le second par des analyses de sels acides et basiques, pour lesquels il démontre que les proportions d'acides et de bases y varient suivant des rapports très simples ; ainsi dans le cas des oxalates de potasse, les quantités d'acide s'accroissent comme les nombres 1, 2, 4. A cette époque Dalton lui-même a exposé sa théorie dans la première partie de son nouveau Système des connaissances chimiques, qui parut en 1808. Il y donne une nouvelle table des poids atomiques, plus complète et moins incorrecte que la précédente, et que nous transcrivons ici, en y joignant les nombres exacts.

	Poids atomiques de Dalton.	Nombres exacts.
Hydrogène.	1	1
Azote.	5	4,66
Carbone.	5	6
Oxygène.	7	8
Phosphore.	9	10,3
Soufre	13	16
Fer.	38	28
Zinc	56	65,2
Cuivre	56	64,5
Plomb.	95	104
Argent	100	108
Platine	100	98,5
Or	140	197
Mercure.	167	200

Nous aurions donné de l'œuvre de Dalton un aperçu incomplet si nous n'ajoutions qu'il est l'auteur de la première notation chimique. En effet, l'idée neuve et féconde de représenter les corps comme formés par des groupements d'atomes, en nombre déterminé et possédant des poids relatifs différents, mais fixes pour chacun d'eux, cette idée lui paraissait susceptible de recevoir une expression saisissante par l'adoption de symboles représentant ces atomes et groupés de façon à indiquer la composition des corps. Chaque atome était représenté par un petit cercle marqué d'un signe particulier.

Les poids atomiques de Dalton représentaient les proportions fixes suivant lesquelles les corps se combinent. H. Davy les a nommés *nombres proportionnels*, Wollaston *équivalents;* mais quel que soit le nom qu'on adopte, les nombres de Dalton étaient déduits uniquement de la considération des poids relatifs des éléments dans les combinaisons.

Cette conception est très simple, mais si elle permet de déterminer les poids relatifs des atomes constituants dans une combinaison donnée, elle laisse le champ libre aux hypothèses, lorsqu'il s'agit de fixer le nombre des atomes qui s'unissent pour former cette combinaison. Ainsi 1 p. d'hydrogène s'unissant à 8 p. d'oxygène, ces nombres représentent, le premier le poids d'un atome d'hydrogène, le second celui d'un atome d'oxygène, *si l'on suppose*, comme le faisait Dalton, que l'eau est formée d'un atome d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. A ce point de vue, les conceptions de Dalton ont été heureusement complétées par une découverte de premier ordre que l'on doit à Gay-Lussac, et qui est relative *aux volumes* suivant lesquels les gaz se combinent entre eux.

Joseph-Louis Gay-Lussac naquit en 1778 à Saint-Léonard (Haute-Vienne). Ayant fait ses études à l'École polytechnique, où il fut remarqué par Berthollet, il entra en 1801 à l'École des ponts et chaussées, comme élève ingénieur, et se fit bientôt connaître par de brillants travaux sur la physique et sur la chimie. En 1816 il devint professeur de chimie à l'École polytechnique, plus tard à la Faculté des sciences et en 1833 au Muséum d'histoire naturelle. Il est mort en 1849.

Gay-Lussac était occupé en 1804, avec A. de Humboldt, de recherches sur la composition de l'eau, et reconnut que l'hydrogène et l'oxygène y étaient unis exactement dans le rapport de 2 volumes à

1 volume. Étendant ces observations à d'autres gaz, Gay-Lussac a démontré, en 1809, que la combinaison de ces gaz s'effectue toujours suivant des rapports volumétriques très simples.

1 volume de l'un, 1 volume de l'autre,

1 volume de l'un, 2 volumes de l'autre,

1 volume de l'un, 3 volumes de l'autre;

Gay-Lussac fit remarquer, en outre, qu'il existe un rapport très simple entre le volume qu'occupe la combinaison à l'état de gaz ou de vapeur et la somme des volumes des gaz composants. Ainsi:

1 volume d'hydrogène s'unit à 1 volume de chlore pour former 2 volumes de gaz chlorhydrique;

2 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'oxygène pour former 2 volumes de vapeur d'eau;

1 volume d'azote s'unit à 3 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes d'ammoniaque, etc.

Ces propositions, si exactes et si simples dans leur énoncé, sont connues sous le nom de « lois de Gay-Lussac ». On ne saurait estimer trop haut l'influence que leur découverte a exercée sur le développement de la chimie. Pour saisir les conséquences qui en découlent rapprochons-les des faits découverts antérieurement.

Les corps se combinent en proportions pondérales définies qui expriment, d'après Dalton, les poids relatifs de leurs atomes.

Les gaz se combinent en proportions volumétriques définies et simples, c'est-à-dire qu'on constate un rapport simple entre les volumes des gaz qui entrent en combinaison.

Si donc on applique aux gaz l'hypothèse de Dalton, n'est-il pas évident que les poids des volumes gazeux qui se combinent doivent représenter les poids de leurs atomes? Si 1 volume de chlore s'unit à 1 volume d'hydrogène, le poids de 1 volume de chlore doit représenter le poids de 1 atome de chlore et le poids de 1 volume d'hydrogène doit représenter le poids de 1 atome d'hydrogène. Mais les poids de volumes égaux, rapportés à l'un d'eux, sont ce qu'on nomme leurs densités. Il doit donc exister une relation simple entre les densités des gaz et leurs poids atomiques. Cette relation existe.

On le voit, les découvertes de Gay-Lussac, après avoir apporté une puissante confirmation à la loi des proportions définies, ont prêté un appui efficace à la théorie atomique, en montrant que les densités des gaz offraient un moyen de détermination ou de contrôle des poids atomiques.

Depuis les découvertes de Gay-Lussac et grâce à elles, les déterminations des densités des gaz et des vapeurs offrent une haute importance en chimie. Lui-même s'est occupé de ce sujet en 1809, et la méthode qu'il a imaginée pour la détermination des densités de vapeurs a été longtemps employée et est devenue l'objet de divers perfectionnements.

Parmi les autres progrès dont la physique pure lui est redevable, mentionnons les résultats de ses recherches sur la dilatation des gaz et des liquides, sur l'évaporation, sur la force élastique des vapeurs, etc.

Ses travaux de chimie resteront des modèles inimitables. Au premier rang brille la découverte du cyanogène, qu'il représenta comme le radical de l'acide prussique, nommé par lui cyanhydrique. Ce radical, qu'il apprend à isoler, il le montre apte à entrer en combinaison avec des corps simples, tels que l'hydrogène, le chlore, les métaux, pour former des composés où il joue lui-même le rôle de corps simple, idée grande et féconde, qui est devenue le point de départ d'une théorie célèbre, celle des radicaux. Lavoisier s'était déjà servi de ce mot. Gay-Lussac a réalisé le fait, et parmi ses titres de gloire, celui-là est un des plus considérables (1811).

Ses recherches sur l'iode, qui remontent à 1813 et 1814, portent également l'empreinte de son génie; il éclate à la fois dans la rigueur et la simplicité des méthodes, l'exactitude des résultats, la clarté de l'exposition, la sévérité des déductions. Citer ici toutes les découvertes de Gay-Lussac serait faire double emploi: elles sont consignées dans le corps de cet ouvrage. Ajoutons seulement qu'il a su appliquer les rares qualités de son esprit, avec le même bonheur, aux questions les plus élevées et les plus ardues de la science et aux détails pratiques de l'analyse usuelle. Les préceptes qu'il a donnés pour l'alcalimétrie, la chlorométrie, les essais d'argent par la voie humide, sont encore suivis aujourd'hui, et les perfectionnements qu'il a apportés à la fabrication de l'acide sulfurique sont en pleine application.

Au nom illustre de Gay-Lussac, l'histoire de la chimie rattachera avec reconnaissance celui de Thenard. Aussi bien, les deux chimistes ont-ils mis en commun leurs travaux et leurs découvertes, à partir de 1808. A cette époque, le monde savant était préoccupé des brillants résultats que H. Davy venait d'obtenir en appliquant la pile aux décompositions chimiques, et l'École polytechnique venait de

recevoir une batterie de 600 éléments. Gay-Lussac et Thenard ont soumis ce puissant appareil à une étude approfondie et ont comparé ses effets avec ceux des agents chimiques proprement dits. Dans le cours de ces recherches, ils ont découvert un nouveau mode de préparation du radical métallique de la potasse, qu'ils ont réussi à réduire par le fer à une haute température. Dès lors le potassium et le sodium ont pu être obtenus en quantités relativement notables et sont devenus entre leurs mains l'instrument des plus belles découvertes; celles du radical de l'acide borique et du gaz fluoborique datent de la même année 1808. Un an plus tard ont paru leurs recherches fondamentales sur l'acide muriatique.

Ils ont reconnu les premiers que ce gaz fournit toujours de l'eau lorsqu'on le fait réagir sur les oxydes secs, et ils ont interprété ce fait, en admettant que le gaz muriatique sec renferme de l'eau à l'état de combinaison intime. Plus tard ils se sont rattachés à l'opinion de Davy, opinion qu'ils avaient pressentie eux-mêmes et que leurs propres expériences ont le plus contribué à consolider; car les tentatives répétées qu'ils avaient faites pour démontrer la présence de l'oxygène dans l'acide muriatique avaient donné un résultat négatif : ainsi, ce gaz dirigé sur des charbons portés à la plus vive incandescence n'avait fourni ni acide carbonique, ni oxyde de carbone.

Parmi les autres travaux exécutés en commun par Gay-Lussac et Thenard, nous noterons encore leurs recherches sur la composition des matières organiques à l'occasion desquelles ils ont décrit la première méthode rationnelle pour l'analyse de ces matières, en même temps qu'ils ont émis des idées ingénieuses sur leur constitution.

Ces grands travaux ont été consignés dans différents recueils scientifiques et réunis en deux volumes qui ont paru en 1811 sous le titre de « Recherches physico-chimiques ». La part que Thenard y a prise suffirait pour assurer à son nom une gloire durable. Ses travaux personnels et l'influence bienfaisante qu'il a exercée comme auteur, comme professeur et comme administrateur, y ont ajouté un lustre nouveau.

Louis-Jacques Thenard est né en 1777 à Nogent-sur-Seine. Ayant fait ses études à Paris, il entra dès 1797 comme répétiteur à l'École polytechnique, où il devint professeur plus tard. Il a occupé aussi les chaires de chimie du Collège de France et de la Faculté des sciences dont il a été le doyen. Pendant longtemps il a exercé une grande et

salutaire influence dans les conseils de l'Instruction publique; il est devenu pair de France sous la monarchie de Juillet.

Parmi ses travaux anciens nous mentionnerons ici ses recherches sur la fermentation, sur les éthers (1807), sur l'acide sébacique, sur la bile. Sa plus brillante découverte est celle de l'eau oxygénée, qu'il fit en 1818; elle fait époque dans l'histoire de la science. Son *Traité de Chimie élémentaire théorique et pratique*, qui eut six éditions, se distingue, parmi tous les ouvrages contemporains, par la disposition systématique des matières, la nouveauté des classifications, la clarté de l'exposition. Cet ouvrage a exercé une grande influence sur les progrès de la chimie dans notre pays.

Pendant que Gay-Lussac et Thenard continuaient en France les glorieuses traditions de leurs devanciers, Humphry Davy compléta en Angleterre, par de brillantes découvertes, le système chimique de Lavoisier, en même temps qu'il énonça, le premier, des idées qui devaient, en se développant, le modifier plus tard. Il était né en 1778 à Penzance, en Cornouailles; né et élevé dans des conditions modestes, il fut son propre maître, car il apprit les langues et les sciences étant élève apprenti chez un chirurgien de sa ville natale. En 1798, il entra comme chimiste dans un établissement qui avait été créé à Bristol, sous le nom « d'Institution pneumatique », et qui avait pour but d'expérimenter les propriétés curatives des gaz. Il y découvrit le protoxyde d'azote et ses propriétés enivrantes; s'étant fait connaître ainsi, il fut appelé à Londres dès 1801 pour y occuper la chaire de la « Royal Institution » qu'il a illustrée, comme plus tard son élève Faraday. C'est de cette époque mémorable, où le siècle vit éclore, en naissant, tant de merveilles et tant d'espérances, que datent les grandes découvertes de Davy. Nicholson et Carlisle avaient reconnu en 1801 que l'eau est décomposable par la pile. Davy montra que l'eau pure ne fournit dans cette circonstance que de l'hydrogène et de l'oxygène et que les corps qui se rencontrent quelquefois dans le liquide soumis à l'électrolyse proviennent des vases qui le contenaient ou des substances qui y étaient dissoutes. Étant ainsi entré dans les études électrochimiques, il les couronna en 1808 en décomposant par la pile les alcalis fixes, dont la nature avait été soupçonnée, mais non démontrée, par Lavoisier, découverte qui fut complétée un an plus tard par la décomposition des terres alcalines et qui lui mit entre les mains les plus puissants de tous les agents chimiques. Il sut s'en servir. Dès 1808 il montra que le potassium décompose

l'acide chlorhydrique en mettant de l'hydrogène en liberté, fait que l'on peut expliquer à la rigueur en admettant avec Gay-Lussac et Thenard (page 66) que l'acide chlorhydrique ordinaire est un composé d'eau et d'acide chlorhydrique sec, ce dernier renfermant lui-même un radical inconnu uni à l'oxygène. En 1815, Davy combattant cette double hypothèse fit remarquer que tous les faits relatifs au chlore et à l'acide chlorhydrique recevaient l'interprétation la plus simple si l'on admet que le chlore est un corps élémentaire, l'acide chlorhydrique sa combinaison avec l'hydrogène, les muriates ses combinaisons avec les métaux.

Gay-Lussac et Thenard ne tardèrent point à se rallier à cette hypothèse, que l'on a considérée à partir de 1820 comme une vérité établie. Avec elle est entrée dans la science cette idée que l'oxygène n'est pas le générateur unique des acides et que l'hydrogène, élément de certains acides privés d'oxygène, joue un rôle dans la formation de leurs sels.

Développant cette idée, Davy fit remarquer le premier que l'hydrogène peut jouer un rôle analogue dans les acides oxygénés eux-mêmes, ces derniers, ordinairement unis aux éléments de l'eau, pouvant être envisagés comme des combinaisons de radicaux oxygénés avec l'hydrogène. Il a donc posé dès 1815 les bases d'une théorie générale des acides et des sels, théorie qui a été reprise depuis par Dulong et qui est généralement acceptée aujourd'hui.

Davy a enrichi d'observations importantes diverses parties de la chimie et de la physique. Ses recherches sur la flamme et sur la combustion ont élargi les idées théoriques sur ces phénomènes et ont pour conséquence pratique l'invention de la lampe de sûreté. Ses recherches sur le phosphore, sur le soufre, sur le chlore l'ont conduit à la découverte de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, de l'oxyde de chlore, etc.

Ses travaux sur la pile lui ont suggéré une grande idée sur l'origine de l'affinité : il la fait dériver de l'attraction des fluides électriques opposés, en admettant que ceux-ci deviennent libres au contact des corps hétérogènes dont ils fixent les dernières particules. Davy est l'auteur de la première théorie électro-chimique.

C'est ainsi qu'il dépensa libéralement au service de la science son génie et ses forces : ces dernières n'y ont pas résisté. Davy mourut avant l'âge, à Genève, en 1829.

Jacques Berzelius a dépassé Davy en gloire et en autorité et a

conquis la première place parmi les chimistes de la première moitié de ce siècle, moins encore par la force du génie que par la vertu d'un travail persévérant secondé par l'élévation de l'esprit et du caractère.

Il était né en 1779 à Wafnersunda, dans la Gothie occidentale. Après avoir étudié la médecine à Upsal, à partir de 1796, il fut appelé à Stockholm en 1802 comme professeur adjoint de chimie et de pharmacie à l'École de médecine de cette ville. Il devint titulaire en 1807 et professa en outre la chimie à l'École militaire de Carlsberg. L'Académie des Sciences l'appela dans son sein en 1808, le nomma son président en 1810, son secrétaire perpétuel en 1818. Il mourut à Stockholm en 1848. Dans le cours de sa longue carrière entièrement consacrée à la science, il épuisa tous les honneurs qui peuvent tomber en partage à un savant. Titres académiques et titres de noblesse, position élevée dans l'enseignement et dans l'État, fortune et considération publique, tout cela est venu le combler sans diminuer chez lui le goût du travail et l'amour de la science. Ce qui frappe d'admiration dans ses travaux, c'est l'exactitude des faits observés et la rigueur conséquente des déductions, plutôt que l'éclat et la profondeur des idées. Il porta les méthodes d'analyse à un degré de perfection inconnu auparavant, créant ainsi lui-même l'instrument de ses plus grandes découvertes.

Il a fait connaître en 1803, avec la collaboration de Hisinger, et en même temps que Klaproth, les oxydes de cérium, qu'il envisagea le premier comme les combinaisons oxygénées d'un nouveau radical métallique. En 1808, il découvrit, avec Seebeck, l'almalgame d'ammonium qui est devenu si important au point de vue de la théorie.

Parmi ses autres grandes découvertes il faut compter celles du sélénium (1818) et de la thorine (1828). C'est lui qui le premier a isolé le silicium, le zirconium, le tantale et décrit les combinaisons les plus importantes du tellure. Les nombreuses analyses de sels qu'il a exécutées lui ont fait reconnaître la justesse des propositions énoncées par Richter et qui étaient tombées en oubli. A l'une des lois découvertes par ce chimiste, il a donné une forme plus saisissante en établissant que pour chaque genre de sels existe un rapport simple et constant entre les atomes d'oxygène de la base et ceux de l'acide. A l'occasion de ses travaux sur les sulfures (1826 et 1827), il a mis en évidence l'analogie du soufre avec l'oxygène, analogie qui est révélée non seulement par la composition semblable des sulfures et des

oxydes, mais encore par l'existence des sulfosels qu'il a découverts et dans lesquels l'oxygène est remplacé par le soufre.

Il agrandissait ainsi le cadre des combinaisons salines, en même temps qu'il confirmait les idées de Lavoisier sur leur constitution. Ces mêmes idées, il les a étendues aux sels formés par les acides organiques. La composition de ces derniers ayant été établie par des analyses exactes (1814), Berzelius a indiqué une méthode propre à fixer leurs équivalents, c'est-à-dire les grandeurs relatives de leurs molécules. Elle consiste à déterminer les quantités respectives de ces acides qui s'unissent à un équivalent d'oxyde de plomb ou d'oxyde d'argent. La composition des acides organiques et de leurs sels étant ainsi déterminée, Berzelius envisagea les premiers comme formés de radicaux hydrocarbonés unis à un nombre déterminé d'atomes d'oxygène et reconnut que dans leurs combinaisons salines il existe, comme pour les sels minéraux, un rapport constant et simple entre les atomes d'oxygène de la base et ceux de l'acide.

Ceci touche au grand œuvre de sa vie, savoir la fixation des poids atomiques et la notation chimique. Il y a travaillé pendant trente années.

Ses nombreuses déterminations se distinguent non seulement par l'exactitude des chiffres et la précision des méthodes, mais encore par le choix judicieux des combinaisons qu'il a analysées ; et si quelques-uns des résultats ont dû subir de légères corrections, on demeure frappé néanmoins de la perfection relative des tables de poids atomiques qu'il a données en 1819, si l'on les compare avec celles qui avaient été publiées peu d'années auparavant.

Ce n'est pas tout : ces déterminations nombreuses et exactes des poids atomiques permettaient d'exprimer correctement la composition des corps par des groupements d'atomes. Berzelius figurait ces derniers par une notation simple qui a été généralement adoptée et qui a exercé une influence marquée sur les progrès de la science. Il eut l'idée de représenter les atomes par des lettres, initiales des noms latins de tous les éléments. O signifiait un atome d'oxygène, H un atome d'hydrogène, K un atome de kalium ou potassium, Sb un atome de stibium ou antimoine, et ainsi de suite. Une combinaison formée de deux atomes différents était représentée par deux lettres juxtaposées ; renfermait-elle plusieurs atomes d'un seul et même élément, le symbole de celui-ci était affecté d'un coefficient qui indiquait le nombre de ces atomes. Ainsi, l'acide sulfurique

était représenté par la formule SO^3, l'ammoniaque par la formule Az^2H^6.

Ce système de notation, si simple dans son principe, se prêtait, dans l'application, à toutes les hypothèses sur le groupement des atomes et à l'interprétation des réactions les plus compliquées.

Le dualisme régnait alors dans les idées : Berzelius l'a introduit dans les formules. Le point de départ était la théorie des sels de Lavoisier élargie par la découverte des sulfosels et des chlorosels.

Chaque sel renferme deux éléments, dont l'un joue le rôle d'acide, l'autre le rôle de base, et qui sont pour ainsi dire juxtaposés dans le sel, chacun gardant une sorte d'individualité et chacun étant composé de deux éléments. Ainsi, l'acide et l'oxyde, formés l'un et l'autre d'un corps simple ou radical uni à de l'oxygène, se neutralisent en se combinant, mais sans confondre leurs éléments. Il en est de même pour les sels formés par l'union d'un chloride avec un chlorure, d'un sulfide avec un sulfure.

La notation représentait tout ensemble cette constitution particulière des sels et la composition exacte de chaque espèce. Ainsi le sulfate de potasse était représenté par le symbole SO^3,KO ou $\dddot{S}\dot{K}$, les points superposés aux symboles des éléments représentant des atomes d'oxygène, et le sulfoantimonite de sodium par le symbole Sb^2S^3,NaS ou $\overset{,,,}{\overline{Sb}}\overset{,}{Na}$, les virgules superposées représentant des atomes de soufre.

Ces idées sur la constitution dualistique des sels et des composés chimiques en général étaient directement applicables aux espèces minéralogiques. Berzelius les a envisagées le premier comme de véritables composés chimiques dans lesquels les éléments sont unis selon les rapports des poids atomiques, idée juste qui l'a conduit à exprimer leur composition par des formules analogues aux précédentes et à les grouper d'après cette composition. Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, il a démontré que les composés renfermant de la silice doivent être envisagés comme de véritables sels dans lesquels l'acide silicique joue un rôle analogue à celui de l'acide sulfurique dans les sulfates.

Berzelius a été un réformateur en minéralogie : on lui doit non seulement de nombreuses analyses d'espèces, mais encore une classification rationnelle des minéraux.

Il a été moins heureux dans l'application de son système aux composés organiques. Une seule classe de combinaisons y rentrait sans difficulté : c'étaient les sels. Quant aux acides, développant et préci-

sant les idées de Lavoisier, Berzelius les représentait comme provenant de l'union d'un radical hypothétique formé de carbone et d'hydrogène avec un certain nombre d'atomes d'oxygène. L'analyse perfectionnée par lui et la méthode mentionnée plus haut pour la détermination de l'équivalent, lui permettaient de fixer la composition atomique de ce radical, et par conséquent d'exprimer par une formule simple, analogue aux formules minérales, la composition des acides et des sels organiques.

Ainsi, l'acide acétique renferme un radical, l'acétyle, formé de quatre atomes de carbone et de six atomes d'hydrogène, et uni à trois atomes d'oxygène : dans les acétates cet acide anhydre, contenant trois atomes d'oxygène, était uni à une quantité de base renfermant un atome d'oxygène.

Ces vues établissaient une analogie évidente entre les sels organiques et les sels minéraux.

Berzelius en a rapproché fort heureusement une autre classe de composés organiques, les éthers, dans lesquels il admit l'existence d'un oxyde organique qui n'était autre que l'éther ordinaire. Celui-ci renfermait d'après lui un radical formé de quatre atomes de carbone et de dix atomes d'hydrogène. Dans l'éther, ce radical, que Liebig nomma éthyle, est uni à un atome d'oxygène; dans l'éther chlorhydrique, il est uni à du chlore; l'éther acétique, comparable à l'acétate de potasse, était formé par l'union de l'acide acétique anhydre avec l'oxyde d'éthyle. Ce point de vue, légèrement modifié, est encore accepté aujourd'hui. Berzelius l'a étendu à tous les composés oxygénés : « Les substances organiques, disait-il, sont formées d'oxydes à radicaux composés. » Cette conception permettait d'introduire en chimie organique les idées qui dominaient alors en chimie minérale. Dans toutes les combinaisons, deux éléments; dans leurs formules, deux termes. Entre ces formules et celles des composés minéraux, nulle autre différence que la substitution d'un radical composé à un corps élémentaire, les uns et les autres étant engagés et maintenus dans des combinaisons binaires, par des forces de même nature. Et ces forces étaient ramenées à une origine électrique.

Dès 1803 Berzelius avait étudié, avec Hisinger, l'action de la pile sur les sels, et avait fait connaître l'opposition électrique entre les acides et les bases. Ce fut là le point de départ d'une nouvelle théorie électro-chimique. Reprenant une idée déjà émise par Schweigger,

Berzelius admet que les atomes de tous les corps ont deux pôles où s'accumulent des quantités d'électricité qui ne sont pas toujours égales. D'après la prédominance de l'une ou de l'autre, l'atome est électro-négatif ou électro-positif, et suivant la nature du corps simple que l'on considère, leurs dernières particules sont polarisées à des degrés différents. Dans les combinaisons elles se juxtaposent par leurs pôles contraires, les affinités qu'ils exercent prenant leur source dans des attractions électriques. Il est à peine besoin de faire remarquer sur quelles bases solides cette théorie posait le dualisme.

Dans chaque combinaison Berzelius distingue ainsi deux éléments dont l'opposition est marquée par la nature du fluide qui y prédomine, mais qui sont juxtaposés et maintenus par l'attraction des deux électricités de sens contraire. Dans la décomposition par la pile, cette attraction est vaincue par l'attraction plus forte qui dirige chaque élément vers le pôle de nom contraire. Cette théorie s'appliquait sans effort aux combinaisons simples de la chimie minérale : il a été impossible de la plier aux composés organiques de nature plus complexe. En effet, dans les corps qui renferment à la fois du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et du chlore, si les deux premiers éléments forment, comme le voulait Berzelius, le radical électro-positif, *deux* éléments électro-négatifs, le chlore et l'oxygène devaient se partager, en quelque sorte, entre ce radical. Et ce partage était indiqué dans des formules dualistiques souvent diffuses et complexes, où l'hypothèse, au lieu de se plier aux faits, s'y substituait arbitrairement. La théorie électro-chimique de Berzelius a péri par ses exagérations.

L'année 1819, comme nous l'avons vu plus haut, marque une date dans les grands travaux de Berzelius sur les poids atomiques. Cette même année vit éclore deux découvertes qui ont exercé sur le développement de la théorie atomique une influence considérable. Il s'agit de deux lois dont l'une relie les poids atomiques des corps simples à leurs chaleurs spécifiques et dont l'autre établit une relation entre la forme cristalline des corps composés et leur constitution atomique.

Deux savants français, Dulong et Petit, ont attaché leur nom à la loi des chaleurs spécifiques; on doit à Mitscherlich la découverte de l'isomorphisme.

Dulong était né à Rouen en 1785. A 16 ans il entra à l'École polytechnique, où il devint plus tard professeur de physique, puis, en 1830, directeur des études. En 1822 l'Académie des sciences le nomma son

secrétaire perpétuel. Il se démit de ces fonctions quelques années après, pour cause de santé, et mourut en 1838.

La découverte du chlorure d'azote, qu'il fit en 1811, lui coûta un œil et trois doigts. Dans le travail qu'il publia en 1816 sur l'acide oxalique, il énonça sur la constitution de cet acide et sur celles des acides oxygénés en général une vue d'une grande portée et qui reproduisait, en les précisant, les idées émises par sir H. Davy sur le même sujet (page 68). Considérant, à juste titre, l'eau d'hydratation comme un élément essentiel des acides ordinaires, il envisage l'acide oxalique comme un composé d'hydrogène et d'acide carbonique, l'acide sulfurique comme renfermant de l'hydrogène uni au radical SO^4, l'acide nitrique comme une combinaison hydrogénée du radical AzO^6. Ces vues reproduites et développées plus tard par Liebig dans un mémoire sur la capacité de saturation des acides (1838) forment le point de départ des théories actuelles sur la constitution des acides et des sels.

De la même année 1816 date un mémoire de Dulong sur les acides du phosphore, où il signale l'existence de l'acide hypophosphoreux.

Trois ans plus tard parut dans les Annales de Chimie et de Physique le travail mémorable de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques. Les auteurs y ont énoncé pour la première fois cette grande loi physique, que les chaleurs spécifiques sont inversement proportionnelles aux poids atomiques, ou encore, que le produit des chaleurs spécifiques par les poids atomiques est un nombre constant. Ils ont résumé leurs observations dans un tableau que nous reproduirons plus loin et qui contenait, à la vérité, plusieurs chiffres erronés; de plus, quelques corps simples semblaient faire exception à loi dont il s'agit. Les erreurs ont été corrigées depuis, principalement par V. Regnault; les exceptions ont disparu une à une et c'est avec confiance qu'on accepte aujourd'hui les conclusions de Dulong et Petit, conclusions qu'ils ont résumées eux-mêmes dans les lignes suivantes :

« Mais la seule inspection des nombres obtenus donne lieu à un rapprochement trop remarquable par sa simplicité pour ne pas y reconnaître immédiatement l'existence d'une loi physique susceptible d'être généralisée et étendue à toutes les substances élémentaires. En effet, les produits dont il s'agit et qui expriment les capacités des atomes de différente nature approchent tellement d'être égaux entre eux qu'il est impossible que les différences très légères qu'on y

remarque ne tiennent pas aux erreurs inévitables soit dans la mesure des capacités, soit dans les analyses chimiques. »

Comme la loi des chaleurs spécifiques, la loi de l'isomorphisme, sert de contrôle à la détermination des poids atomiques. Son auteur Eilhard Mitscherlich est né en 1794 à Neuende (Oldenbourg). Après de fortes études littéraires et scientifiques, il se livra de bonne heure à des recherches chimiques. Dès le mois de décembre 1819, il reconnut que les phosphates et les arséniates de la même base, combinés avec la même quantité d'eau de cristallisation, possèdent la même forme cristalline. C'est là l'origine de la découverte de l'isomorphisme à laquelle succéda deux ans plus tard celle du dimorphisme. L'une et l'autre attirèrent l'attention de Berzelius, qui ouvrit son laboratoire à Mitscherlich. En 1821 ce dernier succéda à Klaproth dans la chaire de chimie de l'Université de Berlin, qu'il occupa jusqu'à sa mort arrivée en 1863.

La découverte de l'isomorphisme est son principal titre de gloire : pendant une longue série d'années il s'efforça de la consolider par des preuves multiples : grâce à ses efforts persévérants elle a acquis une importance égale en chimie et en minéralogie.

Parmi ses autres découvertes nous signalerons celle de l'acide sélénique, celle de l'acide permanganique, qu'il distingua le premier de l'acide manganique. Les travaux qu'il a entrepris de 1833 à 1835 sur l'acide benzoïque ont enrichi la science de faits importants.

L'acide benzoïque et son aldéhyde, l'essence d'amandes amères, ont été l'objet de recherches d'une valeur considérable au point de vue des progrès de la chimie. Un travail qui fait date, dans cet ordre d'idées, a été publié, en 1832, par Liebig et Wöhler : il a eu pour objet l'essence d'amandes amères et a beaucoup contribué à introduire dans la science et à préciser la notion des radicaux composés.

Ces recherches mémorables ont fait connaître, en effet, un grand nombre de dérivés de cette essence, renfermant un groupe d'éléments communs, un radical oxygéné, le benzoyle, qui possède la propriété remarquable de passer par double décomposition d'un composé dans un autre.

La collaboration de ces deux grands savants a été extrêmement fructueuse. Dès 1830 elle avait doté la science de découvertes importantes sur les acides du cyanogène, et d'une analyse de l'acide mellique. L'année 1837 vit paraître un mémoire célèbre sur les métamorphoses de l'acide urique : toutes ces découvertes assurent à leurs auteurs

une renommée durable à laquelle les travaux personnels de chacun d'eux ont ajouté un grand éclat.

Justus Liebig était né à Darmstadt en 1803. Pendant le séjour qu'il fit à Paris de 1822 à 1824, la recommandation d'Alexandre de Humboldt attira sur lui l'attention et la bienveillance de Gay-Lussac dont il devint l'élève. A peine âgé de 21 ans, il fut appelé à la chaire de chimie de l'Université de Giessen, chaire qu'il a illustrée pendant 30 ans. En 1854 il devint professeur à Munich et président à vie de l'Académie des sciences de Bavière. Il mourut en 1871, après avoir donné une impulsion extraordinaire aux études chimiques en Allemagne et en Europe. Liebig a été un chef d'École : il a groupé autour de lui une multitude d'élèves, qu'il attirait et entraînait par la puissance de son enseignement, la fécondité de ses vues et l'ardeur de ses convictions. Il a attaché son nom à des découvertes nombreuses et importantes. Perfectionnement de l'analyse organique, recherches originales sur les acides fulminique, picrique, malique, quinique, méconique, urique; analyses des principaux alcaloïdes, découverte de l'acide hippurique, de l'aldéhyde, du chloral, du mellon, du mélam : tous ces corps et tous ces travaux seront mentionnés dans le cours de cet ouvrage. En 1837 Liebig énonça, avec M. Dumas, l'idée des acides polybasiques que le travail classique de Th. Graham sur les acides phosphoriques a fait entrer définitivement dans la science. Le mémoire sur la constitution des acides organiques que Liebig fit paraître en 1838 a été un beau développement de cette idée et a fait revivre l'hypothèse de H. Davy sur la constitution des acides. Il faut encore mentionner, parmi les travaux saillants de Liebig et de son école, des publications importantes sur la chimie appliquée à la physiologie et à l'agriculture.

Le chimiste illustre dont la collaboration avec Liebig a été si féconde, Frédéric Wöhler, est né en 1800 à Eschersheim, village de la Hesse électorale. Après avoir passé quelque temps dans le laboratoire de Léopold Gmelin, à Heidelberg, et de Berzelius à Stockholm, il fit séjour à Berlin, puis à Cassel, et obtint en 1836 la chaire de chimie de Göttingen, qu'il occupait encore il y a quelques mois. Il est mort en septembre 1882, chargé de gloire et d'années. Parmi tant de travaux dont la science lui est redevable et que nous aurons à exposer, nous nous bornons à citer ici la synthèse de l'urée qu'il réalisa en 1828, l'isolement de divers métaux terreux tels que l'aluminium et le glucinium, des recherches sur le tungstène, des

expériences classiques sur l'élimination de diverses matières par les urines.

Origines de la chimie moderne. — Les grands chimistes que nous venons de citer ont été les brillants continuateurs de Berzelius. A l'époque où ce dernier exerçait une autorité incontestée, où la Chimie minérale semblait achevée, où tous les efforts tendaient à façonner la Chimie organique à l'image de son aînée, un jeune homme préludait à Genève par des recherches sur divers sujets de physiologie à des découvertes qui devaient entraîner la Chimie dans des voies nouvelles. J.-B. Dumas est né à Alais en 1800; il avait à peine 20 ans lorsqu'il publia avec Bénédict Prévost ses expériences sur le sang qui sont encore classiques aujourd'hui. Arrivé à Paris en 1821, il se voua entièment à la chimie et fut bientôt en position d'entreprendre et d'achever les travaux les plus importants. Développement indépendant de la Chimie organique et réforme de la Chimie minérale par les progrès ainsi accomplis, telle est l'ère qui commence avec M. Dumas. Ce programme il l'a tracé le premier, mais il ne l'a pas achevé. De puissants auxiliaires y ont mis la main avec lui et parmi eux brillent au premier rang Laurent et Gerhardt. Des efforts réunis de ces trois savants est sortie une école, la nouvelle école française. Berzelius en fut l'adversaire dès le premier jour; M. Dumas en fut longtemps le chef et le soutien. Parmi tant de travaux qu'il a publiés bornons-nous à signaler ceux qui ont exercé une influence marquée sur la science.

Ses recherches sur les densités de vapeur ont fourni à la Physique une nouvelle méthode et à la Chimie de riches matériaux pour la fixation des poids relatifs des molécules; la découverte de l'esprit de bois, faite en 1835 en commun avec M. Peligot, celle de l'oxamide, ont contribué à introduire dans la science l'idée des fonctions chimiques.

Les travaux les plus importants de M. Dumas sont relatifs à l'action du chlore sur diverses matières organiques: il les résuma dans un mémoire lu à l'Académie des sciences le 13 janvier 1834, et où il s'exprimait ainsi : « Le chlore possède le pouvoir singulier de s'emparer de l'hydrogène de certains corps et de le remplacer atome par atome ». C'est là l'origine de la théorie des substitutions que nous aurons à exposer et qui a exercé sur les doctrines chimiques une influence décisive.

Dans sa lutte contre le dualisme et les idées reçues au temps de sa jeunesse, M. Dumas a été secondé par un chimiste, distingué

entre tous par l'originalité de ses recherches et la profondeur de ses vues : Auguste Laurent était né à Langres en 1807 et entra en 1831 comme répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures où professait alors M. Dumas. Dès ses débuts il s'occupa de l'analyse de la naphtaline, qu'il réussit à tirer du goudron de la houille et qui devint plus tard le sujet préféré de ses travaux. Ayant étudié l'action du chlore sur ce carbure d'hydrogène, il reconnut que le composé chloré qui en résulte renferme moins d'hydrogène que la naphtaline, et l'envisagea d'abord comme le chlorure d'un nouveau radical. Deux ans plus tard, adoptant l'idée des substitutions, il s'est arrêté à une interprétation différente :

« En comparant, dit-il, l'action du chlore et de l'oxygène sur divers hydrogènes carbonés, on arrive à ces conclusions dont la première appartient à M. Dumas :

1° Toutes fois que le chlore, le brome, ou l'oxygène, ou l'acide nitrique exercent une action déshydrogénante sur un hydrogène carboné, l'hydrogène est enlevé et remplacé par un équivalent de chlore, de brome ou d'oxygène ;

2° Il se forme en même temps de l'acide hydrochlorique, de l'eau, ou de l'acide nitreux, qui tantôt se dégagent, tantôt restent combinés avec le nouveau radical formé. »

Ces propositions contiennent le germe de la théorie des noyaux que Laurent a énoncée d'abord en 1836, et développée en 1837. En voici les traits principaux. Les molécules des corps organiques sont ou des noyaux ou des combinaisons de ces noyaux avec d'autres corps placés au dehors, en guise d'appendices. Les noyaux ou radicaux sont de deux sortes, fondamentaux lorsqu'ils ne sont formés que d'atomes de carbone et d'hydrogène, dérivés lorsqu'ils se sont modifiés par substitution. Les corps simples qui se substituent le plus souvent à l'hydrogène sont le chlore, le brome, l'iode, l'oxygène, etc.; mais cette substitution peut s'effectuer aussi par des groupes d'atomes faisant fonction de radical, tels que l'amidogène AzH^2, l'imide AzH, l'acide hypo-azotique, le cyanogène.

Aux noyaux ainsi constitués, d'autres éléments peuvent s'annexer, en quelque sorte, pour former des combinaisons appartenant à la même famille, et dont les propriétés différeront, suivant la nature et le nombre des atomes groupés autour du noyau. Par une conception ingénieuse, Laurent comparait les molécules organiques ainsi constituées à des cristaux, à un prisme, par exemple, dont les différents

éléments peuvent éprouver des modifications qui n'affectent point la forme fondamentale.

Il ne reste plus rien ici de l'idée dualistique. D'après Laurent, la combinaison formée d'un noyau et d'appendices forme un tout, comme un cristal. On voit aussi que la théorie des substitutions est la base du système développé par Laurent comme elle a servi plus tard de fondement à la théorie des types. Ainsi que Laurent, M. Dumas, qui a introduit dans la science l'idée des combinaisons types, envisage les composés chimiques comme des édifices simples en les assimilant, par une comparaison qui est restée, à des systèmes planétaires dans lesquels les atomes seraient maintenus par l'affinité.

La théorie des noyaux offrait le moyen de grouper un grand nombre de composés organiques, et son auteur n'a eu garde de méconnaître et de négliger un aussi précieux moyen de classification. Il rangeait les corps par séries, notion qui apparaît ici pour la première fois, chaque série embrassant tous les corps qui renferment un certain radical fondamental ou les radicaux dérivés qui s'y rapportent. Chacune d'elles comprenait un certain nombre de types, suivant les modifications subies par le radical, et ces types se retrouvaient dans les autres séries : ils marquaient ce que nous nommons aujourd'hui des fonctions, car les propriétés fondamentales des corps sont en rapport avec la nature des modifications subies soit à l'intérieur du radical, soit dans les parties qui y sont annexées.

C'est donc à Laurent qu'est due, sinon l'idée première, du moins le développement de la notion des fonctions chimiques. C'est lui qui a introduit dans la science les termes d'anhydrides, d'amides, d'imides, d'acides amidés, d'aldéhydes, dont nous nous servons encore aujourd'hui. Son œuvre est durable. L'histoire lui réservera une part dans le triomphe des nouvelles doctrines et associera son nom à celui d'un autre réformateur, son ami, qui avait adopté ses idées et qui plus tard lui prêta les siennes; nous avons nommé Gerhardt.

Charles-Frédéric Gerhardt naquit à Strasbourg le 21 août 1816. Après une jeunesse un peu agitée, il se voua à l'étude de la chimie d'abord à Leipzig, puis à Giessen, où Liebig, alors dans tout l'éclat de son talent et de sa renommée, fondait une école justement célèbre.

Dans le prémier mémoire qu'il lut à l'Académie des sciences en 1842 et qui est intitulé *Recherches sur la classification chimique des substances organiques*, Gerhardt donne la mesure de son talent. Plus apte à saisir le côté général d'une question qu'à en poursuivre les

détails, il avait au plus haut degré l'esprit de système et comme une intuition générale des choses. Dans le mémoire cité, il avait émis au sujet des « équivalents » du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène des vues nouvelles et importantes. La notation de Berzelius commençait à tomber en désuétude et beaucoup de chimistes, à l'exemple de L. Gmelin et de Liebig, étaient revenus aux nombres proportionnels, qu'ils envisageaient comme émanant plus directement des faits. C'était la notation en équivalents qu'on opposait alors à la notation atomique de Berzelius. Gerhardt a fait voir que l'une et l'autre sont en défaut sur plusieurs points. Il avait été frappé de l'interprétation étrange qu'elles prêtaient à un grand nombre de réactions organiques qui donnent naissance soit à de l'eau, soit à de l'acide carbonique, en faisant supposer que ce sont toujours *deux* molécules d'eau, ou *deux* molécules d'acide carbonique qui sont mises en liberté. Pourquoi, s'est-il demandé, *aucune* de ces réactions ne donnerait-elle naissance à une seule molécule de ces corps ? Il y a là, disait-il, un fait étrange qui semble trahir quelque faute commise soit dans la détermination de la grandeur moléculaire des substances organiques, soit dans celle des équivalents de l'acide carbonique et de l'eau, ou plutôt du carbone et de l'oxygène. Pour faire disparaître cette anomalie, il a proposé de réduire de moitié les formules des combinaisons organiques telles que les écrivait Berzelius. Et cette correction était étendue à certaines formules de la chimie minérale elle-même. Ainsi l'acide acétique $C^4H^8O^4$ et l'alcool $C^4H^{12}O^2$ devenaient $C^2H^4O^2$ et C^2H^6O; l'acide chlorhydrique Cl^2H^2 et l'ammoniaque Az^2H^6 devenaient HCl et AzH^3, et au lieu de correspondre à quatre volumes de vapeur, les formules ainsi réduites ne correspondaient plus qu'à deux volumes, comme l'eau elle-même H^2O correspond à deux volumes de vapeur. Au reste, dans tous ces corps, les rapports entre les poids atomiques étaient restés les mêmes.

Les nombres de Berzelius,

Hydrogène.	Oxygène.	Carbone.	Azote.	Chlore.
6,25	100	75	87,5	222,5

présentent entre eux les mêmes rapports que les nombres

1	16	12	14	35,5

Il n'en est plus de même pour les poids atomiques des métaux :

Gerhardt les réduit de moitié et au lieu d'écrire les protoxydes RO, il écrit R^2O pour les rendre plus comparables au plus important de tous les protoxydes, à l'eau H^2O. Bien que dans cette réforme il ait dépassé le but, il faut reconnaître que son système de notation était fondé sur une base solide : les formules de toutes les combinaisons volatiles correspondaient à deux volumes de vapeur. En d'autres termes, remettant en honneur la proposition longtemps oubliée d'Avogadro, Gerhardt admettait que les molécules de tous les corps volatils simples ou composés, occupent à l'état de gaz ou de vapeur le même volume qu'une molécule d'eau. Et ces molécules il les considère comme formées elles-mêmes d'atomes agrégés en nombre plus ou moins considérable, accentuant d'une façon plus précise qu'on ne l'avait fait avant lui, la différence entre la molécule et l'atome, le tout et la partie.

Dans cette première période de son activité scientifique Gerhardt ne cherche pas à déterminer le groupement des atomes. Condamnant la construction et l'usage des formules rationnelles, il se borne à exprimer la composition par des formules brutes qu'il compare entre elles, et interprète le mode de formation des combinaisons et leurs métamorphoses par des équations exemptes de toute hypothèse sur l'arrangement moléculaire. Plus tard il abandonnera cette voie que d'autres ont suivie depuis et qui eût conduit à une impasse. Il y a rencontré pourtant une idée heureuse qui est restée. De la comparaison de ces formules brutes et du premier essai de classification auquel elle a donné lieu est sortie la notion des *composés homologues*, groupes de corps possédant des propriétés analogues et différant, dans leur composition, par une progression régulière des atomes de carbone et d'hydrogène.

Gerhardt considère donc la molécule comme un tout, et n'admet pas que des noyaux ou des radicaux ayant une individualité distincte y soient contenus à l'état de combinaison entre eux ou avec des corps simples. Tous les changements que cette molécule peut éprouver sont, pour lui, le résultat d'une substitution. Si elle perd quelque élément, il faudra remplacer un corps simple par un autre, et quelquefois par le reste ou résidu d'une autre combinaison ayant pareillement perdu l'un ou l'autre de ses éléments.

Et là, n'est-il pas vrai, la notion de radical reparaît sous une autre forme. Gerhardt qui l'avait d'abord combattue va contribuer plus que tout autre à la remettre en honneur, et cette évolution de sa

pensée marchera de pair avec les progrès de la science. Les profonds travaux de M. Williamson sur l'éthérification, la découverte des éthers mixtes que l'on doit à cet éminent chimiste, celle des ammoniaques composées, celle des corps organométalliques de M. Frankland, découvertes qui ont été faites de son temps et auxquelles lui-même a ajouté un glorieux contingent, les chlorures d'acides et les acides monobasiques anhydres, tous ces faits nouveaux lui ont suggéré une grande idée, que voici : les combinaisons organiques si nombreuses et si complexes qu'elles soient, peuvent être ramenées à un petit nombre de types, d'une structure fort simple et qui sont représentés par l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, l'eau et l'ammoniaque.

Ainsi la substitution d'éléments ou de radicaux divers à l'hydrogène de l'eau engendrera les composés les plus variés. Qu'un atome d'hydrogène soit remplacé par un atome de potassium, c'est de la potasse $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ qui sera formée ; ce sera de l'acide hypochloreux $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$, si un atome de chlore prend la place d'un atome d'hydrogène. L'alcool $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ peut être envisagé comme formé par la substitution d'un groupe éthylique à l'hydrogène de l'eau, et l'acide acétique $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$ par celle du radical acétyle à cet hydrogène.

Ces idées déjà énoncées antérieurement par Laurent et par M. Williamson ont été développées et coordonnées par Gerhardt. Dans son mémoire classique sur les acides organiques anhydres il a donné le tableau suivant qui contient le premier essai de classification des substances organiques d'après la théorie des types[1].

1. *Ann. de Chim. et de Phys.* [2], t. XXXVII, p. 339.

	EXTRÉMITÉ GAUCHE OU POSITIVE	TERMES INTERMÉDIAIRES	EXTRÉMITÉ DROITE OU NÉGATIVE
Type eau. . . . . . . $\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O$.	$\left.\begin{array}{r}C^2H^5\\H\end{array}\right\}O$ alcool	. . . .	$\left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\H\end{array}\right\}O$ acide acétique.
	$\left.\begin{array}{r}C^2H^5\\C^2H^5\end{array}\right\}O$ éther.	. . . .	$\left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{array}\right\}O$ acide acétique anhydre.
	$\left.\begin{array}{r}CH^3\\C^2H^5\end{array}\right\}O$ éther éthyl-méthylique. .	$\left.\begin{array}{r}C^2H^5\\C^2H^3O\end{array}\right\}O$ éther acétique. .	$\left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\C^7H^5O\end{array}\right\}O$ acétate benzoïque.
Type hydrogène. . . . $\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}$. .	$\left.\begin{array}{r}C^2H^5\\H\end{array}\right\}$ hydrure d'éthyle.	. . . .	$\left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\H\end{array}\right\}$ aldéhyde.
	$\left.\begin{array}{r}C^2H^5\\C^2H^5\end{array}\right\}$ éthyle	. . . .	$\left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{array}\right\}$ acétyle.
Type acide chlorhydrique . . . . $\left.\begin{array}{r}H\\Cl\end{array}\right\}$. .	$\left.\begin{array}{r}C^2H^5\\Cl\end{array}\right\}$ éther chlorhydrique	. . . .	$\left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\Cl\end{array}\right\}$ chlorure d'acétyle.
Type ammoniaque. . . $\left.\begin{array}{r}H\\H\\H\end{array}\right\}N$.	$\left.\begin{array}{r}C^2H^5\\H\\H\end{array}\right\}N$ éthylamine.	. . . .	$\left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\H\\H\end{array}\right\}N$ acétamide.
	$\left.\begin{array}{r}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{array}\right\}N$ diéthylamine.		
	$\left.\begin{array}{r}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{array}\right\}N$ triéthylamine		

Les combinaisons nombreuses qu'on peut rapprocher des précédentes sont formées, comme elles, par substitution de radicaux plus ou moins complexes à l'un ou l'autre des éléments de la combinaison type. Quant aux propriétés, elles varient et sont en rapport avec la nature des radicaux substitués. Ainsi l'éthylamine est une base puissante comme l'ammoniaque ; l'acétamide est un corps neutre, car l'introduction d'un radical oxygéné dans la molécule ammoniacale enlève à celle-ci son caractère basique ; quelquefois même, comme dans le cas de la succinimide, le radical oxygéné lui impose des propriétés acides.

Telle est, en peu de mots et dans toute sa simplicité, la notion des types, telle qu'elle a été conçue par Gerhardt. Elle a fait son temps et est dépassée aujourd'hui, mais il n'en est pas moins vrai qu'elle a exercé sur la science une influence durable : elle a servi de point de départ à la théorie de l'atomicité que nous aurons à exposer dans cet ouvrage.

Novateur hardi, polémiste ardent, Gerhardt n'a pas eu la bonne fortune de pouvoir suivre le développement de ses idées et d'assister au couronnement de son œuvre. Il est mort à la fleur de l'âge le 19 août 1856. Des maîtres qui l'avaient précédé et accompagné dans la carrière, quelques-uns lui ont survécu, témoins de l'essor extraordinaire qu'a pris la science depuis trente ans. Je n'ai point à les nommer ici et ma tâche est finie. Aussi bien sont-ils cités à chaque page de ce livre, car la chimie moderne est leur œuvre en grande partie. Dans l'exposé qui précède, j'ai essayé de rattacher le développement historique de cette science à la mémoire des morts illustres qui en ont été les principaux promoteurs, et dont les noms sont inscrits sur son livre d'or. J'y ai ajouté ceux de quelques vétérans glorieux que le temps a respectés, et auxquels je demande la permission d'associer le nom de Robert Bunsen. Ce n'est pas sans émotion que j'évoque en terminant le souvenir de quelques contemporains et amis trop tôt disparus de la scène : les Graham, les Pelouze, les Balard, les Victor Regnault, les Malaguti, les Strecker, les Zinin, les Piria et d'autres ont leur place marquée dans l'histoire de la chimie au dix-neuvième siècle.

CHAPITRE III

FONCTIONS CHIMIQUES; NOMENCLATURE ET NOTATION

Les propriétés des corps dépendent de leur constitution chimique et celle-ci varie à l'infini. Les uns ne renferment qu'une seule espèce de matière, ce sont les corps simples; les autres, innombrables et offrant une très grande diversité de propriétés, sont formés de plusieurs éléments et résultent de la combinaison des corps simples entre eux. La nomenclature chimique, dont l'origine et le principe ont été indiqués à la page 47, a pour but de distinguer les uns des autres cette multitude immense de corps, en appliquant à chacun d'eux une dénomination particulière. Les règles qui ont guidé les auteurs de la nomenclature s'appliquent plus particulièrement aux composés de la chimie minérale; les combinaisons du carbone qui constituent le domaine immense de la chimie organique y échappent encore, au moins dans une grande mesure.

Lorsqu'on compare les corps sous le rapport de leurs caractères chimiques, on peut les partager en groupes divers dont chacun est caractérisé par une certaine analogie de propriétés générales. On dit que les corps appartenant à un même groupe remplissent la même *fonction chimique*. Cette notion que l'étude des combinaisons organiques a introduite dans la science dans les temps modernes, est au fond aussi ancienne que la chimie scientifique. Il y a bien longtemps qu'on distingue les acides, les bases, les sels; et cette distinction a été établie sur la considération de fonctions chimiques différentes. Elle a fourni en même temps le principe de la nomenclature qui est analogue à celui usité en histoire naturelle : les noms formés de deux mots dont l'un indique le genre, l'autre l'espèce, tous les corps

groupés dans le même genre se rapprochant par leur composition et leurs propriétés.

Il s'agit ici de corps composés. Mais les corps simples eux-mêmes remplissent une fonction chimique déterminée, et la plus importante de toutes, celle de pouvoir se combiner entre eux. Leur nomenclature n'est pas soumise à une règle fixe. On en connaît aujourd'hui 68, dont voici la liste par ordre alphabétique:

NOMS	SYMBOLES	NOMS	SYMBOLES
Aluminium	Al	Nickel	Ni
Antimoine (Stibium)	Sb	Niobium	Nb
Argent	Ag	Or	Au
Arsenic	As	Osmium	Os
Azote	Az	Oxygène	O
Baryum	Ba	Palladium	Pd
Bismuth	Bi	Phosphore	Ph
Bore	Bo	Platine	Pt
Brome	Br	Plomb	Pb
Cadmium	Cd	Potassium (Kalium)	K
Calcium	Ca	Rhodium	Rh
Carbone	C	Rubidium	Rb
Cérium	Ce	Ruthénium	Ru
Césium	Cs	Samarium	Sa
Chlore	Cl	Scandium	Sc
Chrome	Cr	Sélénium	Se
Cobalt	Co	Silicium	Si
Cuivre	Cu	Sodium (Natrium)	Na
Didyme	Di	Soufre	S
Erbium	Er	Strontium	Sr
Étain (Stannum)	Sn	Tantale	Ta
Fer	Fe	Tellure	Te
Fluor	Fl	Terbium	Tr
Gallium	Ga	Thallium	Tl
Glucinium	Gl	Thorium	Th
Hydrogène	H	Thulium	Tu
Indium	In	Titane	Ti
Iode	I	Tungstène (Wolfram)	W
Lanthane	La	Uranium	U
Lithium	Li	Vanadium	Va
Magnésium	Mg	Ytterbium	Yb
Manganèse	Mn	Yttrium	Yt
Mercure (Hydrargyrum)	Hg	Zinc	Zn
Molybdène	Mo	Zirconium	Zr

Les corps simples énumérés dans le tableau précédent se partagent en un certain nombre de groupes ou familles. Nous aurons à

exposer plus tard le principe de cette classification et nous nous bornons à rappeler ici la distinction, en métalloïdes et en métaux, qu'on a établie depuis longtemps entre tous ces corps et qui est consacrée par l'usage, bien qu'elle soit assez difficile à justifier par la nature des choses.

Les métaux sont opaques. Ils sont doués d'un éclat particulier qu'on nomme métallique et qui ne disparait pas sous le brunissoir; ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ces caractères, on le voit, sont physiques plutôt que chimiques : les métalloïdes en sont généralement dépourvus ou ne les possèdent pas au même degré; en tout cas la démarcation n'est pas nette, car il y a, dans chaque famille, des dégradations de propriétés qui marquent la transition d'un terme à l'autre et qui deviennent très sensibles si l'on considère les termes extrêmes.

NOMENCLATURE DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS

Acides et oxydes. — Les combinaisons que forme l'oxygène avec les corps simples sont les plus nombreuses et les plus importantes que l'on considère en chimie. On les a distinguées en *acides anhydres* ou *anhydrides* et en *oxydes*.

Les acides anhydres ou anhydrides résultent le plus ordinairement de l'union d'un métalloïde, quelquefois d'un métal avec l'oxygène; les oxydes qu'on nomme métalliques sont formés par la combinaison d'un métal avec l'oxygène.

Ainsi, lorsque le phosphore brûle dans l'oxygène ou dans l'air, il répand des vapeurs épaisses qui se condensent en flocons blancs sur les parois sèches du vase où s'opère la combustion : c'est l'*anhydride phosphorique* ou *acide phosphorique anhydre*.

Si l'on chauffe du plomb à l'air et qu'on le maintienne en fusion pendant quelque temps, sa surface se couvrira bientôt de pellicules grises qui finiront par se convertir en une poussière jaune, combinaison de plomb et d'oxygène qu'on nomme *oxyde de plomb* ou *oxyde plombique*.

Mais de telles combinaisons peuvent s'effectuer en diverses proportions. Une proportion d'un corps peut s'unir à une, deux, trois proportions d'un autre corps : c'est la loi des proportions multiples, à

laquelle, comme nous l'avons vu (page 61), l'hypothèse des atomes a donné une interprétation très naturelle en représentant les combinaisons comme formées par le rapprochement d'atomes entiers, se groupant suivant des rapports simples.

Ainsi le soufre forme avec l'oxygène trois combinaisons :

La première renferme pour	1	atome de soufre	2	atomes d'oxygène.
La seconde —	1	—	3	—
La troisième —	2	—	7	—

Dans la langue chimique et dans la notation, qui est une langue écrite, on désigne ces combinaisons par les noms et les symboles suivants :

Anhydride sulfu*reux*. . . . . . . SO^2
Anhydride sulfu*rique*. . . . . . . SO^3
Anhydride *per*sulfu*rique*. . . . . S^2O^7

Ainsi, les proportions croissantes d'oxygène sont indiquées par les formes changeantes de l'adjectif, terminé en *eux*, en *ique* ou augmenté du préfixe *per*.

Les mêmes règles s'appliquent à la nomenclature des oxydes. Ainsi le mercure forme avec l'oxygène deux combinaisons dont la seconde renferme deux fois plus d'oxygène que la première, pour la même quantité de mercure, ou encore dont la première contient deux fois plus de mercure que la seconde, pour la même quantité d'oxygène. Ce sont :

L'oxyde mercu*reux* Hg^2O, renfermant 2 atomes de mercure pour 1 atome d'oxygène.

L'oxyde mercu*rique* HgO, renfermant 1 atome de mercure pour 1 atome d'oxygène.

On emploie quelquefois les dénominations de *protoxyde*, de *sesquioxyde*, de *bioxyde*, de *peroxyde*.

Ainsi on nomme :

Protoxyde un composé formé de 1 atome de métal avec 1 atome d'oxygène ;

Sesquioxyde un composé de 2 atomes de métal avec 3 atomes d'oxygène ;

Bioxyde un composé de 1 atome de métal avec 2 atomes d'oxygène.

Exemples :

Protoxyde de manganèse (oxyde manganeux). . MnO^2
Sesquioxyde de manganèse (oxyde manganique). Mn^2O^3
Bioxyde de manganèse (peroxyde de manganèse). MnO^2

Le *peroxyde* est l'oxyde le plus riche en oxygène.

Comme on voit, les oxydes ainsi formés appartiennent à des types différents suivant le nombre d'atomes de métal et d'oxygène qu'ils renferment. Voici quelques exemples :

PROTOXYDES

Oxyde de potassium	K^2O	Oxyde de calcium	CaO
— de sodium.	Na^2O	— de baryum	BaO
— de lithium.	Li^2O	— de magnésium. . .	MgO
— d'argent.	Ag^2O	— de zinc.	ZnO
— cuivreux	Cu^2O	— cuivrique	CuO
— mercureux	Hg^2O	— mercurique	HgO, etc.

BIOXYDES

Bioxyde de baryum.	BaO^2	Bioxyde de plomb	PbO^2
— de strontium.	SrO^2	— de chrome. . . .	CrO^2
— de manganèse	MnO^2	— d'étain	SnO^2, etc.

SESQUIOXYDES

Sesquioxyde d'antimoine. . .	Sb^2O^3	Sesquioxyde d'aluminium.	Al^2O^3
— de bismuth . . .	Bi^2O^3	— ferrique. . .	Fe^2O^3
— d'or	Au^2O^3	— chromique .	Cr^2O^3, etc.

Autres composés oxygénés. — Il est des composés oxygénés qui ne possèdent pas les caractères et ne remplissent pas les fonctions des anhydrides ou des oxydes métalliques que nous venons de considérer. Ils sont formés par certains corps non métalliques tels que l'azote, le carbone, etc. Il ne sera pas inutile de compléter l'exposé précédent en donnant ici la nomenclature des composés oxygénés que forment ces deux corps :

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

Protoxyde d'azote. . . . . Az^2O
Bioxyde d'azote. . . . . AzO
Anhydride azoteux. . . . . Az^2O^3
Peroxyde d'azote. . . . . Az^2O^4
Anhydride azotique . . . . Az^2O^5

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE

Oxyde de carbone	CO
Anhydride carbonique.	CO^2

Les degrés inférieurs d'oxydation de l'azote et du carbone sont des composés indifférents qui n'ont rien de commun avec les oxydes métalliques. Avec l'augmentation de la proportion d'oxygène le caractère d'anhydride se prononce dans les degrés supérieurs d'oxydation.

Acides hydratés. — Les acides hydratés, qui sont les acides oxygénés proprement dits, résultent de la fixation de l'eau sur les anhydrides. Ainsi l'anhydride azotique, qui est un corps solide, explosible, s'unit à l'eau pour former l'acide azotique ou nitrique proprement dit. Dans la notation écrite dont nous avons exposé le principe (page 70), cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Anhydride azotique.}}{Az^2O^5} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H}$$

L'anhydride sulfurique ou acide sulfurique anhydre s'unit à l'eau avec une violence extrême en formant de l'acide sulfurique ordinaire, l'huile de vitriol des anciens chimistes.

$$\underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{SO^3} + H^2O = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2}$$

Il en est de même pour l'anhydride phosphorique qui forme, dans ces conditions, l'acide phosphorique ordinaire ou orthophosphorique.

$$\underset{\text{Anhydride phosphorique.}}{Ph^2O^5} + 3H^2O = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{2PhO^4H^3}$$

Les équations que nous venons d'écrire représentent des réactions, le premier membre indiquant la composition atomique des corps mis en présence, le second membre, celle du produit de la réaction. Le coefficient 2 qui affecte les formules $2AzO^3H$ et $2PhO^4H^3$ marque que deux molécules d'acides azotique et phosphorique ont été engendrées par la réaction de l'eau sur les anhydrides azotique et phosphorique.

Aux acides oxygénés que nous venons de considérer s'en rattachent d'autres que nous groupons dans les tableaux suivants :

ACIDES OXYGÉNÉS A 1 ATOME D'HYDROGÈNE

Acide hypoazoteux	$AzOH$
Acide azoteux.	AzO^2H
Acide azotique	AzO^3H
Acide métaphosphorique	PhO^3H
Acide métarsénique.	AsO^3H
Acide hypochloreux.	$ClOH$
Acide chloreux	ClO^2H
Acide chlorique.	ClO^3H
Acide perchlorique	ClO^4H
Acide bromique.	BrO^3H
Acide iodique.	IO^3H
Acide métaborique	BoO^2H

ACIDES OXYGÉNÉS A 2 ATOMES D'HYDROGÈNE

Acide sulfureux.	SO^3H^2
Acide sélénieux.	SeO^4H^2
Acide sulfurique	SO^4H^2
Acide sélénique.	SeO^4H^2
Acide tellurique	TeO^4H^2

Les acides chromique CrO^4H^2 et manganique MnO^4H^2 n'ont pas encore été obtenus à l'état d'hydrates définis.

ACIDES OXYGÉNÉS A 3 ATOMES D'HYDROGÈNE

Acide phosphoreux	PhO^3H^3
Acide orthophosphorique	PhO^4H^3
Acide orthoarsénique	AsO^4H^3
Acide borique.	BoO^3H^3, etc.

L'acide *hypophosphoreux* PhO^2H^3, qui renferme trois atomes d'hydrogène, ne rentre pas dans cette série ; nous en dirons la raison ailleurs, mais nous ferons remarquer ici que la nomenclature des différents acides du phosphore, de l'azote, du chlore, du soufre, etc.,

exprime clairement leur degré d'oxydation. Nous prendrons pour exemple les acides du chlore, dont la composition est indiquée plus haut. Pour la même quantité d'hydrogène et de chlore ces acides renferment un nombre croissant d'atomes d'hydrogène.

L'acide *hypo* chloreux en renferme. . 1
l'acide chlor*eux* en renferme 2
l'acide chlor*ique* en renferme 3
l'acide per chlor*ique* en renferme . . 4.

Hydrates métalliques. — Le métal potassium forme avec l'oxygène une combinaison qui possède une constitution semblable à celle de l'eau, et qui renferme pour un atome d'oxygène deux atomes de potassium. Cet oxyde de potassium anhydre s'unit à l'eau avec une énergie extrême pour former l'*hydrate de potassium*, qui est la potasse caustique.

$$\underset{\text{Oxyde de potassium}}{K^2O} + H^2O = \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2KOH}$$

Le même corps se forme lorsque le potassium décompose l'eau :

$$K^2 + 2H^2O = 2KOH + H^2$$

De fait, dans cette expérience, le potassium a déplacé la moitié de l'hydrogène de l'eau pour s'y substituer. L'hydrate de potassium peut donc être envisagé comme renfermant du potassium uni à un reste d'eau $OH = H^2O - H$ qui existe dans tous les hydrates et qu'on nomme *oxhydryle.*

On connait des hydrates métalliques qui offrent une constitution analogue : tels sont la soude ou hydrate de sodium NaOH et la lithine ou hydrate de lithium LiOH, etc.

Tout le monde sait qu'un morceau de chaux vive arrosé d'eau s'échauffe, augmente de volume, se fendille et finit par se convertir en une poudre blanche impalpable, qui constitue la chaux éteinte. C'est l'hydrate de calcium.

$$CaO + H^2O = CaO^2H^2 = Ca(OH)^2$$

Beaucoup d'autres hydrates métalliques possèdent une constitution analogue; tels sont :

L'hydrate de baryum . . . . . . $Ba(OH)^2$

L'hydrate	de strontium.	$Sr(OH)^2$
—	de magnésium	$Mg(OH)^2$
—	de zinc.	$Zn(OH)^2$
—	de cuivre.	$Cu(OH)^2$
—	de plomb.	$Pb(OH)^2$.

Parmi les autres hydrates métalliques nous citerons ceux de bismuth et d'antimoine, qui renferment

$$Bi(OH)^3 \qquad Sb(OH)^3$$

mais qui perdent facilement une molécule d'eau en donnant des hydrates à fonction mixte

$$BiO(OH) \ , \ SbO(OH)$$

qui sont à la fois oxydes et hydrates.

$$Bi(OH)^3 = BiO(OH) + H^2O$$
$$Sb(OH)^3 = SbO(OH) + H^2O$$

Enfin, il convient de mentionner des hydrates plus compliqués qui renferment deux atomes de métal, unis à 6 restes d'eau (OH). Tels sont :

L'hydrate	d'aluminium	$Al^2(OH)^6$
—	ferrique.	$Fe^2(OH)^6$
—	chromique.	$Cr^2(OH)^6$

Comme les précédents ces hydrates peuvent subir une déshydratation partielle.

Sels. — Les sels résultent de la réaction réciproque des acides et des oxydes ou des hydrates. Lorsqu'un acide oxygéné analogue à l'acide azotique réagit sur un hydrate, il se forme, par double décomposition, de l'eau et un sel de potassium *neutre*, l'azot*ate* de potassium ou salpêtre.

$$AzO^3H + KOH = AzO^3K + H^2O$$

Le sel formé est neutre, c'est-à-dire qu'il ne manifeste plus ni les propriétés caractériques de l'acide azotique, ni celles de la potasse, qui est la base. L'acide possède une saveur très piquante; il rougit vivement la teinture de tournesol et le sirop de violettes. La saveur de la base est forte et corrosive; cette base ramène au bleu le papier

de tournesol rougi par les acides et verdit le sirop de violettes. Ces propriétés opposées sont neutralisées par l'effet de la combinaison entre l'acide et l'hydrate. Et la neutralité est constatée par la disparition des propriétés spécifiques de l'acide et de l'hydrate. Elle apparaît dès que la liqueur présente une saveur salée, franche et ne manifeste plus d'action sur les couleurs végétales. Le sel neutre, azotate de potassium, qui s'est formé est un composé ternaire d'azote, d'oxygène, de potassium, et représente de l'acide azotique dans lequel l'atome d'hydrogène est remplacé par un atome de potassium.

AzO^3H acide azotique.
AzO^3K azotate de potassium.

L'acide azoteux AzO^2H peut neutraliser la potasse comme l'acide azotique, de façon à former un sel neutre qui prend le non d'azo*tite* de potassium. Il en est de même d'autres acides, tels que les acides hypochloreux, chloreux, chlorique, perchlorique, permanganique, etc. A tous ces sels s'appliquent les dénominations et les formules suivantes :

Azo*tite* de potassium.	AzO^2K
Azo*tate* de potassium.	AzO^3K
Chlor*ite* de potassium	ClO^2K
Chlor*ate* de potassium	ClO^3K
*Per*chlorate de potassium.	ClO^4K
*Per*manganate de potassium	MnO^4K

Les acides qui donnent naissance aux sels précédents ne renferment qu'un atome d'hydrogène capable d'être remplacé par une quantité équivalente de métal. Lorsqu'ils réagissent sur des oxydes de la forme RO ou R^2O^3, ou sur les hydrates correspondants, ils donnent naissance à des sels qui ne rentrent pas dans les formules précédentes. Prenons pour exemples les acides azoteux et azotique.

$2AzO^2H$	+	$Pb(OH)^2$	=	$2H^2O$	+	$(AzO^2)^2Pb$
Acide azoteux.		Hydrate. plombique.				Azotite de plomb.
$2AzO^3H$	+	PbO	=	H^2O	+	$(AzO^3)^2Pb$
Acide azotique.		Oxyde plombique				Azotate de plomb.
$6AzO^3H$	+	Bi^2O^3	=	$3H^2O$	+	$2(AzO^3)^3Bi$
Acide azotique.		Oxyde bismuthique.				Azotate de bismuth.

Les sels que nous venons de considérer sont quelquefois unis à un excès d'oxyde ou d'hydrate métallique : on les nomme sels basiques.

Ainsi il existe différents azotites de plomb basiques.

Un seul et même métal peut fournir deux oxydes ou deux hydrates capables de s'unir aux acides. Ainsi les deux oxydes du mercure, Hg^2O et HgO, forment avec l'acide azotique deux sels qu'on désigne sous les noms :

D'azotate mercur*eux*. . . . . . $(AzO^3)^2Hg^2$
D'azotate mercur*ique*. . . . . . $(AzO^3)^2Hg$

Acides polybasiques. — Les acides que nous venons de considérer ne renferment qu'un seul atome d'hydrogène capable d'être remplacé par une quantité équivalente de métal : ils sont *monobasiques*. D'autres acides oxygénés sont dits *bibasiques* ou *tribasiques*, parce qu'ils renferment 2 ou 3 atomes d'hydrogène basique, c'est-à-dire capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal. Ainsi l'acide sulfurique SO^4H^2 est bibasique ; l'acide phosphorique est tribasique.

Les acides polybasiques forment différentes espèces de sels. Ces sels sont *neutres* ou plutôt *saturés*, lorsque tout l'hydrogène basique y a été remplacé. Ils sont *acides* lorsque ce remplacement est incomplet ; ils sont *basiques* lorsqu'ils renferment un excès d'oxyde ou de base.

Ils prennent naissance par la réaction réciproque de l'acide sur un oxyde ou sur un hydrate. Ainsi l'acide sulfurique réagissant sur une ou sur deux molécules de soude, forme le sulfate acide ou le sulfate neutre sodique.

$$SO^4\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} + NaOH = SO^4\begin{matrix}\diagup Na\\ \diagdown H\end{matrix} + H^2O$$

Acide sulfurique. — Hydrate de sodium. — Sulf*ate* acide de sodium.

$$SO^4\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} + 2NaOH = SO^4\begin{matrix}\diagup Na\\ \diagdown Na\end{matrix} + 2H^2O$$

Sulf*ate* neutre de sodium.

L'acide sulfureux forme des sels analogues, qu'on désigne sous le nom de *sulfites*.

$$SO^3\begin{matrix}\diagup Na\\ \diagdown H\end{matrix} \qquad SO^3\begin{matrix}\diagup Na\\ \diagdown Na\end{matrix}$$

Sulf*ite* acide de sodium. — Sulf*ite* neutre de sodium.

D'autres sulfites et sulfates neutres ne renferment qu'un seul atome de métal substitué aux 2 atomes d'hydrogène de l'acide sulfurique. Exemples :

Sulf*ite* de calcium	SO^3Ca
Sulf*ate* de calcium	SO^4Ca
Sulf*ate* de plomb	SO^4Pb
Sulf*ate* de cuivre	SO^4Cu

A ce dernier sel correspondent plusieurs sulfates ***basiques***, combinaisons du sulfate neutre avec une ou plusieurs molécules d'oxyde ou d'hydrate cuivriques.

L'acide phosphorique PhO^4H^3, qui est tribasique, peut former de même plusieurs espèces de sels, en vertu de réactions analogues à celles que nous venons d'indiquer pour l'acide sulfurique. Prenons pour exemple les phosphates de sodium qui résultent du remplacement de 1, de 2 ou de 3 atomes d'hydrogène de l'acide phosphorique par une quantité équivalente de métal. On a ainsi la série suivante :

Acide phosphorique.	$PhO^4\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$
Phosphate monosodique (Phosphate acide de sodium)	$PhO^4\begin{cases}Na\\H\\H\end{cases}$
Phosphate disodique (Phosphate ordinaire, neutre au papier)	$PhO^4\begin{cases}Na\\Na\\H\end{cases}$
Phosphate trisodique (Phosphate saturé, alcalin au papier)	$PhO^4\begin{cases}Na\\Na\\Na\end{cases}$

Le sulfate acide de sodium et le phosphate acide de sodium, qui ne renferment qu'un seul atome de sodium, résultent de la substitution incomplète de l'hydrogène basique des acides sulfurique ou phosphorique; c'est cet hydrogène qui donne à ces corps le caractère acide. Dans le sulfate acide il en reste 1 atome; dans le phosphate acide il en reste 2; ces sels remplissent donc une ***fonction mixte :*** ils sont ***à la fois*** acides et sels.

Voici un second mode de formation important des sels dont il s'agit : ils prennent naissance par la réaction réciproque d'un anhydride sur un oxyde. Qu'on fasse passer des vapeurs d'anhydride sulfurique sur de l'oxyde de baryum chaud, ou baryte anhydre, les deux corps vont s'unir avec une vive incandescence pour former un sulfate :

$$SO^3 + BaO = SO^4Ba.$$

Eau de cristallisation. — Un très grand nombre de sels, en se déposant du sein de l'eau sous forme cristalline, se combinent avec un certain nombre de molécules d'eau qui est nécessaire à la constitution de leurs cristaux. On la nomme *eau de cristallisation.*

NOMENCLATURE DES COMPOSÉS NON OXYGÉNÉS.

Les métalloïdes autres que l'oxygène peuvent s'unir entre eux et avec les métaux pour former des composés de divers ordres. Les plus simples sont binaires, c'est-à-dire composés de deux éléments : l'un et l'autre sont indiqués par le nom, qui est formé de deux mots; le premier indique le genre et se termine en *ure;* le second marque l'espèce. Ainsi le soufre forme des *sulfures*, le chlore des *chlorures*, l'iode des *iodures*, le phosphore des *phosphures*, etc.; et l'on dit sulfure de potassium, sulfure d'antimoine, chlorure de soufre, chlorure de sodium; iodure de phosphore, iodure de mercure, phosphure de calcium, etc.

Composés hydrogénés. — Hydracides. — Les composés que forme l'hydrogène avec quelques corps simples sont nommés *hydrures* conformément à la règle précédente. Ainsi on dit hydrure de silicium, hydrure de potassium, hydrure de cuivre. On comprend de même le sens des mots hydrogène phosphoré, hydrogène arsénié, hydrogène carboné, hydrogène sulfuré, qui désignent des combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic, le carbone, le soufre. Cette dernière combinaison, l'hydrogène sulfuré, présente un caractère acide : il peut s'unir aux hydrates solubles à la façon des acides proprement dits, de manière à former des composés qui présentent l'apparence de sels. De là le nom d'*acide sulfhydrique* qu'on lui donne souvent.

Ainsi, en réagissant sur la potasse, l'hydrogène sulfuré donne un *sulfhydrate* et un *sulfure* de potassium :

H^2S	+	KOH	=	H^2O	+	KHS
Acide sulfhydrique.		Hydrate de potassium.				Sulfhydrate de potassium
H^2S	+	$2KOH$	=	$2H^2O$	+	K^2S
						Sulfure de potassium.

Plus marqué encore est le caractère acide que présentent les combinaisons hydrogénées du chlore, du brome, de l'iode, du fluor. Ce sont de véritables acides, capables de neutraliser les hydrates et les oxydes alcalins de façon à former des combinaisons qui ne se distinguent en rien des sels proprement dits. Aussi bien le sel ordinaire ou sel marin, qui est du chlorure de sodium, a-t-il donné son nom à la classe entière des composés salins. Les *hydracides* dont il s'agit sont les suivants :

Acide chlorhydrique.	ClH
Acide bromhydrique.	BrH
Acide iodhydrique.	IH
Acide fluorhydrique	FlH

En réagissant sur les hydrates et les oxydes, ces acides forment les chlorures, bromures, iodures, fluorures :

HCl	+	$NaOH$	=	H^2O	+	$NaCl$
		Hydrate de sodium.				Chlorure de sodium.
$2HCl$	+	CuO	=	H^2O	+	$CuCl^2$
		Oxyde cuivrique.				Chlorure cuivrique.

Avec une constitution plus simple, le chlorure de sodium et le chlorure de cuivre se comportent dans une foule de réactions comme les azotates ou les sulfates correspondants. Prenant en considération cette propriété particulière du chlore, du brome, de l'iode, du fluor, de former avec les métaux des composés analogues aux sels, Berzelius avait nommé *halogènes* les corps simples dont il s'agit.

Sulfures, chlorures, etc. — Dans les composés qui viennent d'être cités, le soufre et le chlore remplissent une fonction analogue à celle de l'oxygène : ils sont, comme on dit, électro-négatifs, et, en entrant dans un grand nombre de combinaisons semblables, déterminent le

genre auquel appartient cette combinaison. Comme l'oxygène, ils peuvent s'unir en plusieurs proportions à un seul et même élément ; les degrés des composés multiples ainsi formés sont distingués par des préfixes marquant le nombre des atomes de l'élément négatif, ou encore par des terminaisons indiquant le rang du composé.

On comprend aisément le sens des dénominations suivantes, qui indiquent le nombre des atomes de soufre, de chlore, qui entrent dans un sulfure ou dans un chlorure déterminé.

SULFURES

Trisulfure d'arsenic	As^2S^3	Monosulfure de potassium. .	K^2S
Pentasulfure d'arsenic . . .	As^2S^5	Disulfure de potassium . . .	K^2S^2
Pentasulfure de phosphore .	Ph^2S^5	Trisulfure de potassium. . .	K^2S^3
Disulfure de carbone. . . .	CS^2	Pentasulfure de potassium. .	K^2S^5
		Monosulfure de fer.	FeS
		Disulfure de fer	FeS^2

CHLORURES

Trichlorure de phosphore. .	$PhCl^5$	Chlorure cuivr*eux*	Cu^2Cl^2
Pentachlorure de phosphore.	$PhCl^5$	Chlorure mercur*eux*	Hg^2Cl^2
Trichlorure d'antimoine. . .	$SbCl^3$	Chlorure de potassium . . .	KCl
Pentachlorure d'antimoine. .	$SbCl^5$	Chlorure de sodium.	NaCl
Trichlorure de bore.	$BoCl^3$	Chlorure de lithium.	LiCl
Tétrachlorure de carbone . .	CCl^4	Chlorure d'argent	AgCl
Tétrachlorure de titane. . .	$TiCl^4$	Chlorure de magnésium. . .	$MgCl^2$
Dichlorure de platine. . .	$PtCl^2$	Chlorure de baryum	$BaCl^2$
Tétrachlorure de platine . .	$PtCl^4$	Chlorure de strontium . . .	$SrCl^2$
Pentachlorure de tungstène.	WCl^5	Chlorure de calcium	$CaCl^2$
Hexachlorure de tungstène. .	WCl^6		
Chlorure cuivr*ique*.	$CuCl^2$		
Chlorure mercur*ique*	$HgCl^2$		

Dans les tableaux précédents les sulfures et les chlorures sont disposés en deux colonnes ; suivant qu'ils sont rangés dans l'une ou dans l'autre ils remplissent, en effet, des fonctions différentes. Les premiers sont électro-négatifs par rapport aux seconds qui sont électro-positifs. En un mot on constate entre ces deux classes de sulfures et de chlorures la même différence qu'entre les acides et les oxydes. Berzelius, à qui l'on doit d'avoir introduit cette distinction dans la science, a nommé les sulfures électro-négatifs *sulfides*, les chlorures électro-négatifs *chlorides*, réservant aux électro-positifs le nom de sulfures et de chlorures. Et de même que les acides anhydres peu-

vent s'unir aux oxydes pour former des sels, les sulfides peuvent s'unir aux sulfures, les chlorides aux chlorures pour former dans le premier cas des ***sulfosels***, dans le second des ***chlorosels***. Berzelius a découvert ces combinaisons (page 70).

Ainsi les sulfures de carbone, d'arsenic, d'antimoine, etc., peuvent s'unir au sulfure de potassium pour former des ***sulfo-carbonates***, des ***sulfo-arséniates***, des ***sulfo-arsénites***, des ***sulfo-antimoniates***, etc. :

CS^2 Sulfure de carbone.	+	K^2S Sulfure de potassium.	=	CS^3K^2 Sulfo-carbonate de potassium.
As^2S^3 Trisulfure d'arsenic.	+	$3K^2S$	=	$2AsS^3K^3$ Sulfo-arsénite de potassium
As^2S^5 Pentasulfure d'arsenic.	+	$3K^2S$	=	$2AsS^4K^3$ Sulfo-arséniate de potassium.
Sb^2S^5 Pentasulfure d'antimoine.	+	$3K^2S$	=	$2SbS^4K^3$ Sulfo-antimoniate de potassium.

On remarquera que le sulfo-carbonate de potassium correspond au carbonate et le sulfo-arséniate à l'arséniate :

$$CS^3K^2 \quad AsS^4K^3$$
$$CO^3K^2 \quad AsO^4K^3$$

De fait, les sulfosels ne sont autre chose que des oxysels dont l'oxygène est remplacé par du soufre, atome à atome.

Les chlorures électro-négatifs ou *chlorides* de Berzelius peuvent s'unir de même aux chlorures, pour former des chlorosels, ces derniers renfermant tous les éléments des deux chlorures. Ainsi le chlorure platinique s'unit au chlorure de potassium pour former le *chloroplatinate de potassium* $PtCl^4,2KCl$. Le chlorure mercurique s'unit au chlorure de sodium pour former le *chloromercurate de sodium* $HgCl^2,2NaCl$. Les composés de ce genre sont de véritables chlorures doubles analogues aux sels doubles : les uns et les autres sont ce qu'on nomme des *produits d'addition*.

Sels doubles. — Il en est de même des composés plus complexes qu'on nomme sels doubles et qui résultent de l'union de deux sels oxygénés. Ainsi les sulfates d'alumine, de chrome, etc. possèdent la propriété de s'unir aux sulfates alcalins de manière á former des composés d'ordre complexe, qui renferment tous les éléments des

sels générateurs, plus une certaine quantité d'eau de cristallisation. Ce sont les sulfates doubles qu'on désigne sous le nom générique d'***aluns***.

Sulfate double d'aluminium et de potassium $(SO^4)^3Al^2 + SO^4K^2 + 24H^2O$
Sulfate double de chrome et de potassium. . $(SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 24H^2O$

Il existe un très grand nombre d'autres sels doubles dont la composition est indiquée par le nom, comme dans le cas précédent.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CORPS

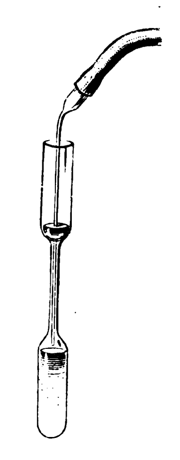
Parmi les propriétés physiques des corps on invoque fréquemment, comme caractéristiques, les densités, les points de fusion et d'ébullition. Bien que la détermination de ces constantes physiques soit plutôt afférente à la physique qu'à la chimie, nous croyons utile néanmoins de donner quelques indications sur les méthodes et les procédés que l'on emploie pour ces déterminations : de fait, ces dernières comptent parmi les opérations courantes dans les laboratoires de chimie.

DENSITÉ

La méthode du flacon, celle du voluménomètre et divers aréomètres sont en usage pour la détermination des densités des corps solides et liquides. Nous nous bornons à décrire ici le flacon de Regnault, qui sert ordinairement pour la détermination des densités des liquides.

Il s'agit de déterminer le poids d'un certain volume d'un liquide et celui d'un égal volume d'eau à la température de $+ 4^o$. Le quotient du premier poids par le second est la densité cherchée. Le flacon de Regnault se compose de deux tubes réunis par un tube capillaire, qui porte un point de repère ou mieux une petite échelle divisée. Le tube inférieur fermé est le réservoir ; le supérieur sert à le remplir ; ce dernier peut être fermé par un bouchon de verre exactement rodé. Après l'avoir pesé plein d'air, on le remplit du liquide. Pour cela on

le chauffe, après avoir versé ce dernier dans le tube supérieur; le liquide entre dans le tube, on le fait bouillir ; la vapeur chasse entièrement l'air du réservoir et fait place, lorsqu'elle se condense, au liquide qui remplit le tube supérieur à une température donnée, généralement 0°. On peut aussi aspirer l'air du réservoir au moyen d'un tube capillaire.


Fig. 1.

Le réservoir étant rempli, on laisse une petite quantité de liquide dans le tube supérieur et on plonge l'appareil dans de la glace en menus morceaux, placée sur un entonnoir. Au bout de quelques minutes on fait affleurer exactement le liquide au point de repère au moyen de petites pointes de papier brouillard, du tube capillaire ou d'un brin d'amiante; puis on essuie et l'on pèse, après avoir posé le bouchon, le tube étant revenu à la température ordinaire. Soit p le poids du tube seul, P le poids du tube plein d'eau, P' le poids du tube rempli de liquide, on aura

$$D_0 = \frac{P' - p}{(P - p)} \delta,$$

δ étant la densité de l'eau à 4°.

On détermine généralement les densités des solides à l'aide d'une méthode analogue et en se servant d'un flacon à large ouverture dont le bouchon, légèrement conique, se prolonge par un tube vertical étroit. Sur ce tube est marqué un trait de repère. On tare ensemble à t^0 le flacon rempli d'eau jusqu'au trait et la substance à étudier réduite en morceaux ou en poudre, puis on retire celle-ci et on la remplace par des poids marqués p. On introduit alors la substance dans le flacon et on porte celui-ci sous la cloche d'une machine pneumatique pour chasser l'air interposé ; on achève de remplir le flacon jusqu'au trait, on l'essuie et on replace le tout sur la balance; l'équilibre est rompu parce que le corps a chassé son volume d'eau, le poids p' de ce volume est celui qu'il faut ajouter du côté du flacon. La densité à t degré sera

$$D_t = \frac{p}{p'} \delta_t,$$

δ_t étant la densité de l'eau à t^0.

POINTS DE FUSION

Le moyen le plus exact de prendre le point de fusion d'un corps solide consiste à plonger dans la substance le réservoir d'un thermomètre et à chauffer. Pendant toute la durée de la fusion la température demeure constante; il suffit donc de noter ce point d'arrêt pour obtenir le point de fusion.

Il arrive souvent que la quantité de matière dont on peut disposer ne permet pas d'avoir recours au procédé que l'on vient d'indiquer. On introduit alors la substance finement pulvérisée, ou mieux on l'aspire toute fondue dans un petit tube de verre presque capillaire, à parois minces, et on ferme ensuite ce tube à ses deux extrémités. Par le refroidissement la matière se solidifie de nouveau. Pour certaines substances qui restent longtemps en surfusion cet effet ne se produit souvent qu'au bout de quelques heures. Le tube ainsi préparé est ensuite fixé à la tige d'un thermomètre que l'on plonge dans un bain d'eau, de paraffine ou d'huile, contenu dans un vase en verre de Bohême. On chauffe graduellement le bain, en agitant continuellement avec le thermomètre, pour obtenir une température uniforme. En raison de la transparence du bain, il est facile d'observer le point de liquéfaction : à un moment donné la matière contenue dans le tube capillaire devient transparente. Il est facile d'ailleurs, et nécessaire, de vérifier le point de fusion déterminé, en recommençant plusieurs fois l'opération, après avoir laissé la matière se solidifier, et refroidir quelque peu le bain.

POINTS D'ÉBULLITION

Le point d'ébullition est la température de la vapeur qu'émet un liquide bouillant. Pour le déterminer il faut donc plonger la boule et autant que possible la tige du thermomètre dans la vapeur et non dans le liquide bouillant lui-même. Pour éviter la surchauffe de ce dernier il est bon d'y introduire des feuilles minces ou des fils de platine, lesquels, en laissant dégager de petites quantités d'air, régularisent l'ébullition. L'appareil suivant (fig. 2) peut servir pour ce genre de déterminations.

Pour que le réservoir du thermomètre prenne exactement la température de la vapeur, il importe de le faire plonger jusqu'à la partie inférieure du ballon; si l'on se contentait de le fixer plus haut, dans le col relativement étroit, les parois un peu moins chaudes de ce dernier pourraient déterminer un léger abaissement de température.

Il arrive souvent que les chimistes n'ont à leur disposition qu'une quantité de matière trop petite pour pouvoir déterminer le point

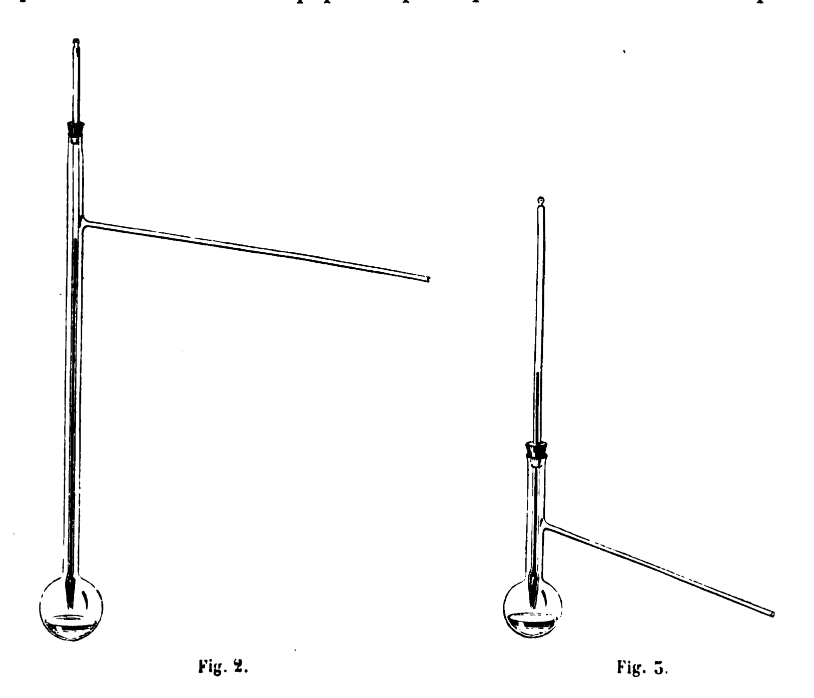


Fig. 2. Fig. 3.

d'ébullition dans les conditions qui viennent d'être indiquées. On se sert alors d'un appareil plus petit, dans lequel une tige thermométrique dépasse de beaucoup l'orifice du petit ballon, de telle sorte qu'une partie seulement de la colonne mercurielle se trouve chauffée par la vapeur. Il y a lieu, dans ce cas et surtout où il s'agit de liquides à point d'ébullition élevé, d'introduire une petite correction indiquant l'allongement qu'aurait éprouvé la colonne mercurielle non chauffée par la vapeur si elle avait pu prendre la température de cette dernière. Voici, d'après M. Hermann Kopp, le nombre de degrés qu'il faut ajouter à la température T marquée par l'instrument, lorsque la température moyenne de la tige sortant de l'appareil est t et

n exprimant en degrés la longueur de la colonne mercurielle au-dessus du milieu du bouchon. Toutefois il convient de faire remarquer que la correction dont il s'agit est assez incertaine, par suite

n	T — *t* =	20°	50°	80°	100°	120°
20		0,06	0,15	0,25	0,31	0,37
40		0,12	0,31	0,50	0,62	0,74
60		0,18	0,46	0,74	0,92	1,11
80		0,25	0,62	0,99	1,23	1,48
100		0,31	0,77	1,23	1,54	1,85
120		0,37	0,92	1,48	1,85	2,26
140		0,43	1,08	1,72	3,16	2,59
160		0,48	1,23	1,97	2,46	2,96
180		0,66	1,39	2,22	2,77	3,33
200		1,62	1,55	2,46	3,03	3,70

de la difficulté qu'on éprouve à évaluer la température de la partie émergente de la tige, qui ne présente pas exactement la température de l'air ambiant.

On se sert aussi avec avantage de thermomètres à courte tige, ne portant que le zéro et un intervalle d'une cinquantaine de degrés choisi dans les diverses parties de l'échelle thermométrique.

DISTILLATION

Cette opération, une des plus courantes dans les laboratoires de chimie, a pour objet la séparation des liquides volatils d'avec les substances solides qu'ils tiennent en dissolution, ou encore la séparation de divers liquides mélangés, mais possédant des points d'ébullition différents. Dans ce dernier cas, on met précisément à profit la différence des points d'ébullition, les liquides les plus volatils passant les premiers. C'est ce qu'on nomme une *distillation fractionnée*.

L'appareil distillatoire qu'on avait coutume d'employer autrefois consistait en une cornue tubulée ou non à laquelle on adaptait une allonge et un récipient.

Cette façon de distiller ne peut donner des résultats corrects, par la raison que les vapeurs qui s'élèvent dans la cornue entraînent les gouttelettes projetées par le mouvement de l'ébullition. On arrête ces parties projetées, autant que possible, en employant un

ballon surmonté d'un large tube recourbé à angle aigu. Pour faciliter la condensation on dirige les vapeurs dans un *réfrigérant de*

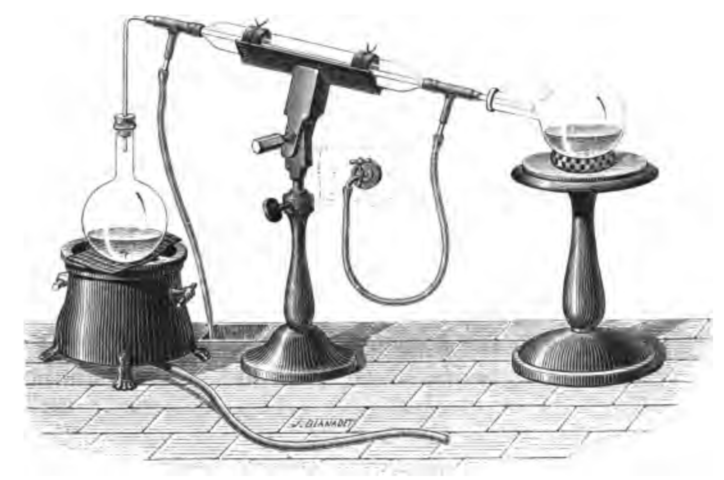


Fig. 4.

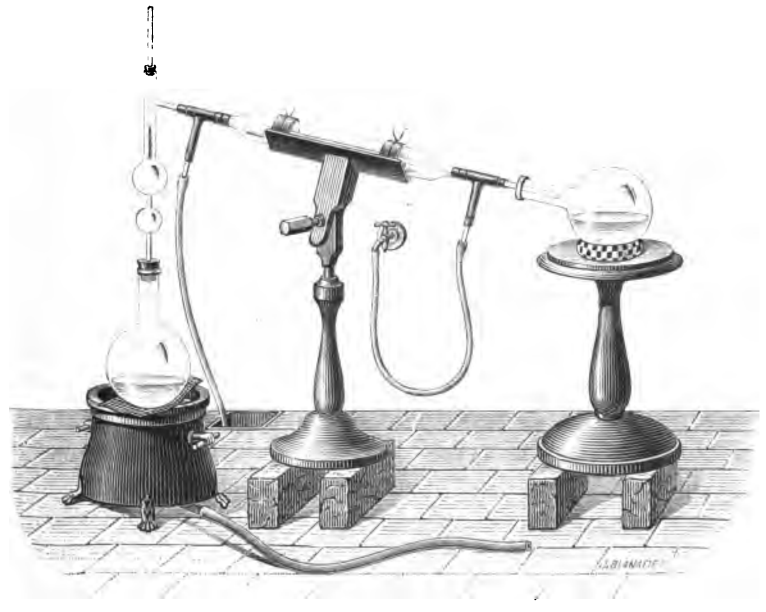


Fig. 5.

Liebig qui se compose d'un tube occupant l'axe d'un manchon, et

que l'on met en communication avec le tube distillatoire. Le manchon est traversé sans cesse, de bas en haut, par un courant d'eau froide.

Distillation fractionnée. — S'agit-il de séparer des liquides possédant des points d'ébullition différents, on peut employer l'appareil précédemment décrit, en surmontant le ballon d'un tube à plusieurs boules dans lesquelles se condensent les parties les moins volatiles pour refluer dans le ballon, tandis que les parties les plus volatiles se dégagent par le tube latéral. Il faut remarquer en effet que la température s'abaisse d'autant plus dans l'appareil à boules que celles-ci s'éloignent davantage du foyer. De fait ce dernier représente la colonne qui est en usage dans la distillation de l'esprit-de-vin ou de la benzine, et qui sera décrite dans le cours de cet ouvrage. MM. Henninger et Le Bel ont apporté à l'appareil primitif un perfectionnement ingénieux, qui le rapproche encore davantage de la colonne distillatoire dont il s'agit. Multipliant le nombre des boules, ils les ont mises en communication par des tubes latéraux, disposition qui permet au liquide condensé de refluer facilement dans le ballon. L'appareil à boules, ainsi perfectionné, permet d'effectuer des séparations très nettes par la méthode des distillations fractionnées. Il est difficilement applicable dans les cas où la quantité de liquide à distiller est faible ou lorsqu'il possède un point d'ébullition élevé. On emploie alors avec avantage la disposition suivante, qui représente une simple colonne ou une colonne avec étranglements, lesquels permettent de disposer sur le trajet des vapeurs de petits disques en toile de platine (fig. 7 et 8).

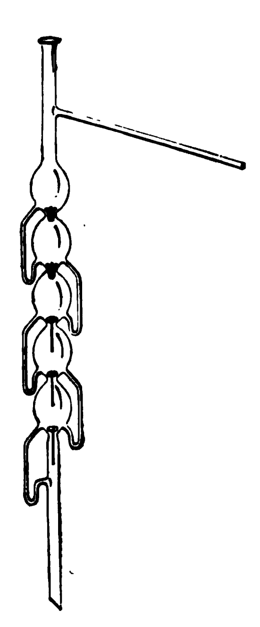


Fig. 6.

Distillations dans le vide. — Lorsqu'il s'agit de distiller des liquides dont le point d'ébullition est situé à une température élevée et qui tendent à se décomposer à cette température, on réussit souvent à empêcher la décomposition en les distillant dans le vide. Cette opération s'exécute facilement à l'aide des trompes dont tous les laboratoires sont pourvus maintenant. Voici les dispositions que l'on donne aux appareils, suivant que l'on veut distiller de grandes ou de petites quantités de liquides.

Le générateur est un ballon en verre à parois suffisamment épaisses

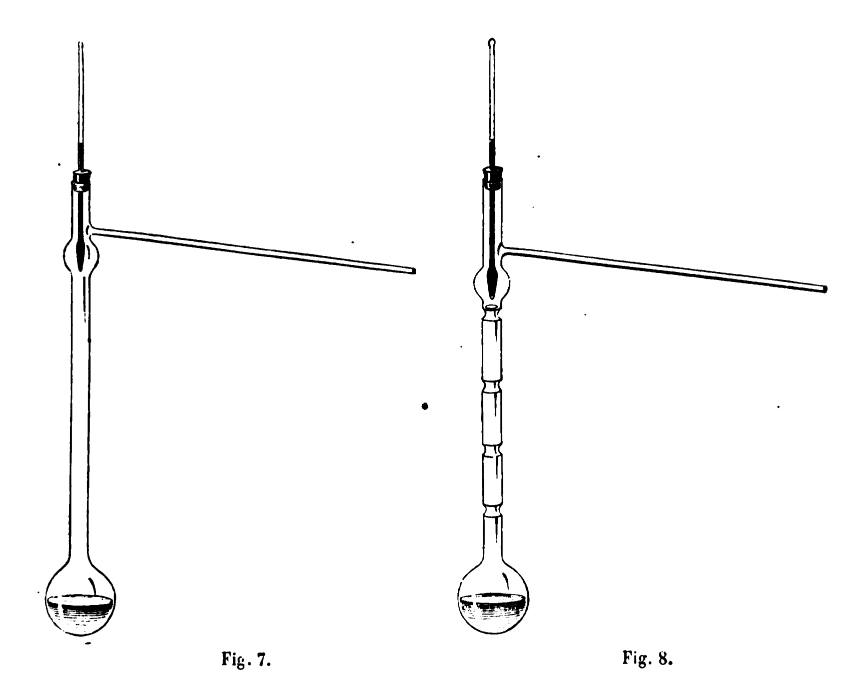


Fig. 7. Fig. 8.

bouché avec un bouchon de caoutchouc percé de trois trous. Le pre-

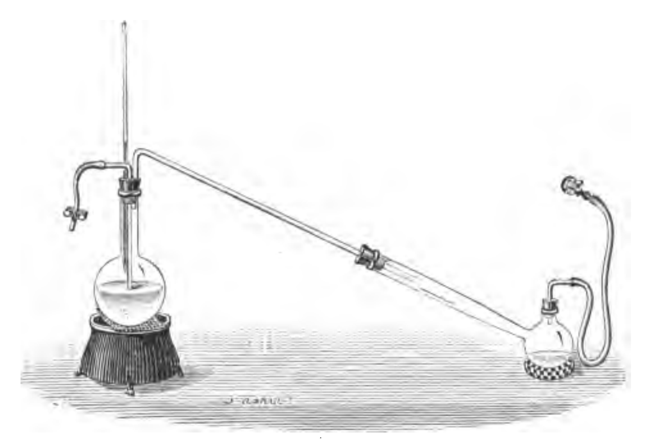
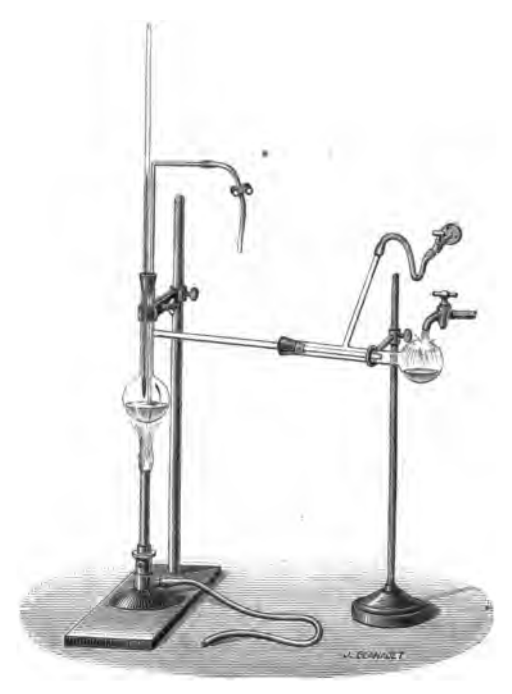


Fig. 9.

mier reçoit le thermomètre, le second un tube droit effilé à un bout en

une pointe très fine et coiffé à l'autre bout d'un tube de caoutchouc qu'on peut fermer à l'aide d'une pince ; le troisième trou livre passage à un tube suffisamment large et recourbé à angle aigu. L'extrémité libre de ce dernier est mise en communication, soit directement, soit à l'aide d'un réfrigérant de Liebig, avec un réfrigérant tubulé. Dans la tubulure de ce dernier s'engage un tube de verre auquel on adapte un tube de caoutchouc, qui se rend à la trompe.


Fig. 10.

Quand la pression est réduite à 1 cm. de mercure, degré de raréfaction suffisant et qu'on atteint facilement avec une bonne trompe, on chauffe le liquide; l'ébullition s'établit généralement à 100° environ au-dessous du point d'ébullition à la pression normale. Comme tous les liquides ont une grande tendance à bouillir dans le vide avec soubresauts, il convient de faire passer un courant continu de petites bulles d'air ou d'hydrogène dans le liquide. C'est là l'objet du tube effilé, qui livre passage à une quantité de gaz suffisante pour ré-

gulariser l'ébullition, même lorsque le tube de caoutchouc qui le termine est fortement serré par une pince.

Pour distiller dans le vide de petites quantités on se sert de l'appareil dessiné dans la figure 10 et qu'il est inutile de décrire; il est muni, de même, d'un thermomètre et d'un tube effilé, modérateur de l'ébullition.

DENSITÉS DE VAPEUR

Trois méthodes sont en usage aujourd'hui pour la détermination des densités : celle de M. Dumas, qui est classique; celle de M. Hof-

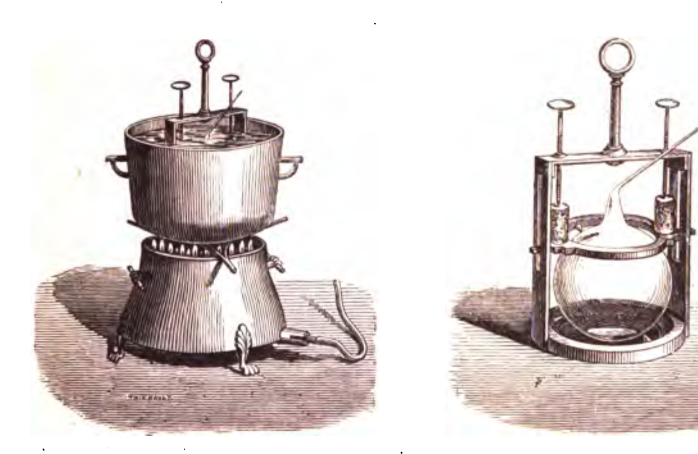


Fig. 11.

mann, modification heureuse de la méthode de Gay-Lussac, et celle de M. V. Meyer, qui est fondée sur un principe nouveau.

1° *Méthode de M. Dumas.* — Elle consiste à remplir de vapeur un ballon exactement taré, déterminer le poids et le volume de cette vapeur, poids que l'on divise ensuite par le poids d'un égal volume d'air ou d'hydrogène.

Pour cela on effile à la lampe, comme le montre la fig. 11, un ballon d'une capacité de 300^{cc} environ. On le tare exactement, en notant la pression et la température de la balance, puis après l'avoir chauffé légèrement, on plonge la pointe dans le liquide dont une petite

portion est aspirée dans le ballon, par suite du refroidissement de l'air. On chauffe alors ce liquide de façon à le faire bouillir et à chasser une plus grande quantité d'air du ballon; après quoi on plonge de nouveau la pointe dans le liquide dont on fait pénétrer maintenant dans le ballon de 5 à 10 grammes. Le ballon est alors fixé dans un bain-marie ou dans un bain de paraffine ou d'huile, suivant la température à laquelle il doit être porté : il est nécessaire qu'il soit entièrement immergé dans le bain et que ce dernier arrive au niveau de l'origine du tube effilé, lorsque le bain est arrivé à la température voulue. Dès que celle du point d'ébullition est légèrement dépassée, un jet de vapeur sort par l'orifice du tube effilé. Lorsqu'il s'arrête, le liquide est entièrement réduit en vapeur et celle-ci aura chassé complètement l'air du ballon, en supposant qu'on ait introduit une quantité suffisante de liquide.

On continue alors à chauffer le bain jusqu'à ce que sa température se soit élevée à 30° au moins, et dans certains cas à 50 et 100°, au-dessus du point d'ébullition du liquide. Lorsque ce degré est atteint, on règle le feu de telle sorte que la température se maintienne constante pendant quelques minutes; puis à l'aide d'un trait de chalumeau, on ferme la pointe effilée du ballon; à ce moment on note avec soin la température du bain et la pression ; puis, le ballon étant sorti du bain et refroidi, on le nettoie parfaitement et on le porte sur la balance. Le poids de la vapeur dilatée étant généralement plus considérable que le poids de l'air qui remplissait primitivement le ballon, on constate une augmentation de poids que l'on note.

Il s'agit maintenant de déterminer la capacité du ballon et la quantité d'air qui a pu y rester, d'où l'on pourra déduire le volume de la vapeur.

A cet effet on plonge la pointe effilée dans le mercure de la cuve, et on la casse.

Le mercure s'élance avec force dans le ballon qu'il remplit tout entier, sauf l'espace occupé par le liquide et la petite quantité d'air qui a pu rester. Si cette dernière se réduit à une bulle de moins d'un demi-centimètre cube, on la néglige et on la fait sortir du ballon. Dans le cas contraire on la mesure et on déduit son volume de la capacité du ballon, car le volume de la vapeur sera le volume du ballon, moins celui de l'air restant. Pour jauger le ballon il suffit de verser le mercure qu'il renferme maintenant dans une

éprouvette graduée en centimètres cubes. On a dès lors tous les éléments nécessaires pour le calcul de la densité de vapeur.

Le volume de cette vapeur à la température T du bain sera le volume du ballon jaugé à la température ordinaire t, augmenté de la dilatation que le verre aura subie à la température T, diminué du volume qu'occupait l'air à cette même température.

Le poids de la vapeur sera égal à celui de l'air qui remplissait le ballon à la température t et à la pression H, moins celui du volume de l'air resté, plus l'excès de poids qui aura été noté. Il suffira de diviser le poids de cette vapeur par le poids d'un égal volume d'air dans les mêmes conditions pour avoir la densité D.

Soit V la capacité du ballon à la température t de la balance et à la pression H, v le volume de l'air restant, K le coefficient de dilatation du verre, celui de l'air étant 0,00367.

Soit encore T la température du bain et P l'excès de poids observé, l'on aura

$$D = \frac{P + \dfrac{(V - v)\ 0{,}0012932\ H}{(1 + 0{,}00367t)\ 760}}{\left[V(1 + KT) - v\dfrac{1 + 0{,}00367T}{1 + 0{,}00367t}\right]\dfrac{0{,}0012932\ H}{(1 + 0{,}00367T)\ 760}}$$

Méthode de M. Hofmann. — Gay-Lussac en avait indiqué le principe, qui consiste à introduire dans une éprouvette graduée, remplie de mercure et placée sur un bain du même métal, un poids donné de la matière et à chauffer ensuite l'éprouvette qui était entourée d'un manchon de verre où l'on plaçait de l'eau ou de l'huile. On exposait directement à l'action du feu la marmite en fer contenant le mercure. Le corps étant réduit en vapeur, il suffisait de lire le volume qu'occupait la vapeur, de noter la température et la pression, pour avoir les éléments nécessaires au calcul de la densité.

M. Hofmann se sert de l'appareil suivant :

Un gros tube barométrique gradué est placé sur une petite cuve à mercure. Il porte d'un côté une graduation en centimètres cubes et de l'autre une échelle divisée en millimètres. Il est entouré d'un manchon de verre dans lequel on fait arriver la vapeur d'un liquide à point d'ébullition fixe, alcool, eau, alcool amylique, aniline, etc. Le choix du liquide est déterminé par son point d'ébullition qui marque la température à laquelle on veut porter la vapeur. Ce liquide est contenu dans un ballon où on le fait bouillir ; les vapeurs

entrent par le haut du manchon et sortent par un tube inférieur qui les conduit dans un réfrigérant. Le liquide résultant de la condensation de la vapeur dans le tube est reçu dans un vase approprié.

La substance dont on veut déterminer la densité de vapeur est pesée dans une petite ampoule munie d'un bouchon de verre. On l'intro-



Fig. 12.

duit dans le tube barométrique, puis on chauffe ce dernier en faisant passer la vapeur dans le manchon ; le liquide se vaporise aussitôt et la vapeur formée déprime la colonne barométrique, qui s'arrête à un certain niveau lorsque l'équilibre de température est établi.

Deux lectures sur le tube gradué donnent d'un côté le volume de la vapeur en centimètres cubes et de l'autre la hauteur de la colonne

de mercure *h*, d'où l'on déduit la pression à laquelle est soumise la vapeur. Connaissant le poids du liquide P, le volume V, la pression barométrique H et la température de la vapeur, il est facile de déterminer sa densité à l'aide de la formule suivante :

$$D = \frac{P \times (1 + 0,00367\,T)\,760}{V(1 + KT)\,0,0012932\left[H - h\,\frac{5550}{5550 + T}\right]}$$

Méthode de M. Victor Meyer. — Elle repose sur le principe suivant : la vapeur d'un poids donné de la substance volatile, en se

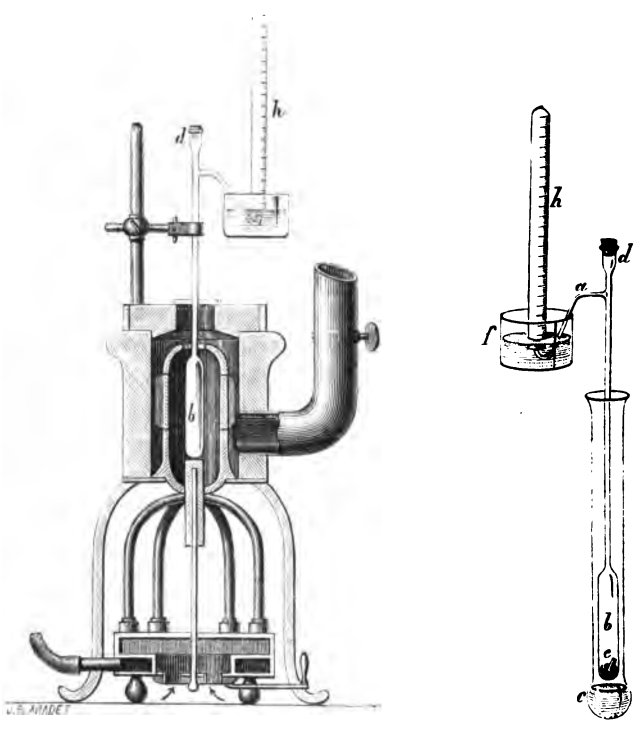


Fig. 15.

formant dans une enceinte chauffée à une température quelconque, supérieure au point d'ébullition *t*, déplace une certaine quantité d'air qu'on recueille et qu'on mesure à la température ordinaire. Le volume ainsi déterminé est celui qu'occuperait la vapeur à la même

température en supposant que sa dilatation suive précisément la même loi que celle de l'air.

On vaporise de petites quantités de matière de telle sorte que la vapeur rapidement formée au fond du réservoir chauffé ne puisse pas se mêler par diffusion avec celle qu'on recueille et qui provient de la partie supérieure du réservoir.

Cela dit, voici les dispositions qu'ont adoptées MM. Victor et Charles Meyer pour appliquer *la méthode par déplacement d'air*.

Au tube réservoir *b* est soudé un long tube droit qui se termine en *d* par une tubulure et qui porte en *a* un tube de dégagement destiné à conduire l'air déplacé dans un tube gradué *h* placé sur une petite cuve à eau. Le tube *b* plonge dans un manchon de verre terminé par un ballon *c* dans lequel on introduit un liquide dont les vapeurs, en s'élevant dans le manchon, porteront rapidement à son point d'ébullition la substance déposée en *e* sur un lit d'asbeste. Pour faire une détermination on commence par faire bouillir le liquide du ballon *c* et l'on observe le dégagement de l'air en *h*. Lorsqu'il a entièrement cessé, l'équilibre de température est établi dans le tube intérieur. On enlève alors rapidement le bouchon en *d*, on laisse tomber la petite ampoule qui renferme la substance dans le tube réservoir et on replace aussitôt le bouchon. Le liquide contenu dans l'ampoule ne tarde pas à se vaporiser, pourvu que la température du réservoir soit notablement supérieure au point d'ébullition du liquide. Les bulles d'air s'échappent alors rapidement par le tube de dégagement, et se rassemblent en *h*. Au bout de 2 à 3 minutes le dégagement doit cesser brusquement. L'opération est alors terminée. Dans le cas où le dégagement des bulles d'air se ralentirait en se prolongeant au delà du temps indiqué, l'expérience devrait être considérée comme manquée, ce dégagement prolongé étant l'indice d'une décomposition de la matière. Pour terminer, il ne reste qu'à porter le petit tube sur une cuve à eau et à faire la lecture en notant la température et la pression.

Soit P le poids de la substance, qui ne doit pas dépasser généralement $0^{gr},100$, t la température de la cuve, H la pression barométrique réduite, h la tension de la vapeur d'eau à t, V le volume d'air mesuré, la densité P sera donnée par l'expression suivante :

$$D = \frac{P\,(1 + 0,003665t)\,760}{V.\,0,001293\,(H - h)}.$$

La méthode de V. Meyer offre, outre l'avantage de la célérité et d'une précision suffisante, celui d'éliminer la détermination de la température à laquelle est portée la vapeur. Quelle que soit cette température et quel que soit le volume de la vapeur, pourvu que l'équilibre soit bien établi, le volume de l'air recueilli représentera toujours le volume de la vapeur ramené à la température de la cuve et à pression H-h. Lorsqu'il s'agit de déterminer la densité de vapeur de corps bouillant à des températures très élevées, on peut prendre comme liquides de chauffe le mercure ou le soufre ou même disposer l'appareil dans un four Perrot en remplaçant le tube réservoir en verre par un tube en porcelaine de même forme. Pour mettre à l'abri de l'oxydation les substances renfermant des éléments combustibles, il convient de remplir préalablement le tube réservoir avec de l'azote. Cette précaution est surtout bonne à prendre lorsqu'il s'agit de substances organiques bouillant au-dessus de 300°.

DIFFUSION

Des liquides miscibles les uns avec les autres et les gaz, qui le sont toujours, se pénètrent réciproquement lorsqu'on les superpose suivant l'ordre de leurs densités. La mobilité moléculaire dont ils sont doués à des degrés très divers produit différents effets que nous allons indiquer brièvement et pour les liquides et pour les gaz.

Diffusion des liquides. — Lorsqu'on place au fond d'une éprouvette la solution aqueuse d'un corps solide, d'un sel par exemple, et qu'on superpose une colonne d'eau pure à cette solution, les molécules du sel ne tarderont pas à se répandre dans l'eau. Ce transport se fait plus ou moins rapidement suivant la nature des corps dissous : ces derniers sont plus ou moins diffusibles. Au bout d'un temps suffisamment long, le liquide constituera une solution homogène. Parmi les corps les plus diffusibles il faut citer les sels ; le chlorure le sodium l'est à un haut degré, le sulfate l'est moins ; si donc on fait diffuser dans l'eau pure, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, un mélange de ces deux sels, le chlorure de sodium plus diffusible s'élèvera plus rapidement dans l'éprouvette que le sulfate, de telle sorte que la proportion du mélange sera différente au bout de quelques jours à la partie inférieure et à la partie supérieure de la colonne liquide. Cette séparation est même plus

marquée que ne le comporte la différence de diffusibilité : il semble que cette différence s'accentue par le mélange. La chaleur augmente la diffusibilité.

Cette propriété des corps est en rapport avec un de leurs caractères physiques les plus importants : leur forme cristalline ou amorphe; les substances cristallisables étant beaucoup plus diffusibles que les matières amorphes. Graham a établi à cet égard une distinction fort importante, en séparant les corps *cristalloïdes*, très diffusibles, des corps *colloïdes* qui le sont peu ou point.

Parmi les corps amorphes et solubles dans l'eau, il en existe dont la solution faite à chaud se prend par le refroidissement en une gelée; tels sont la gélatine, la gélose de Payen, l'empois d'amidon, etc.

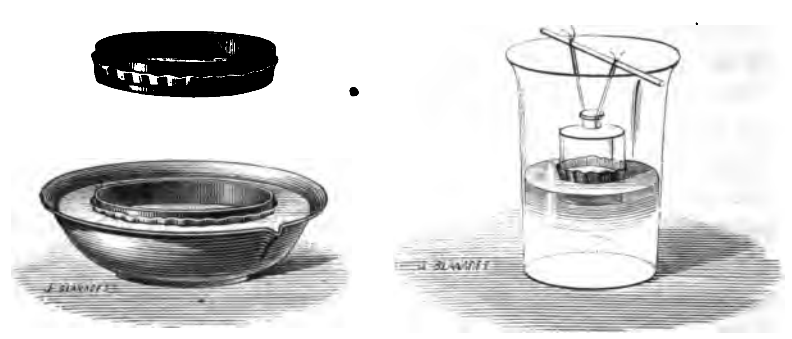


Fig. 14. Fig. 15.

Dans ces milieux gélatineux et mous, les corps cristalloïdes se diffusent aussi rapidement que dans l'eau pure. Ils peuvent même se propager à travers certains corps solides amorphes, lorsque ces derniers sont baignés d'eau; ils représentent des milieux colloïdaux. Il en est ainsi des membranes animales ou végétales. De là l'application que l'on fait du papier-parchemin pour effectuer des séparations entre corps cristalloïdes et colloïdes.

Graham a donné le nom de *dialyse* à ce procédé fondé sur la diffusion. Pour l'appliquer, on place le mélange dans un vase cylindrique en verre dont le fond est formé par une feuille de papier-parchemin dont les bords sont rabattus sur la surface cylindrique extérieure, à laquelle ils sont solidement fixés par une ficelle. Ce vase étant plongé dans un autre vase renfermant de l'eau pure, le corps cristalloïde contenu dans le mélange se répand dans celle-ci, jusqu'à ce qu'il

s'établisse une espèce d'équilibre entre la richesse de la solution dans les deux vases. Si alors on renouvelle l'eau du vase entièrement, une nouvelle quantité du corps cristalloïde traverse la membrane et ainsi de suite pour chaque renouvellement de l'eau dans le vase extérieur. On parvient ainsi à attirer dans ce dernier la plus grande partie sinon la totalité du corps cristallisable, le corps colloïdal demeurant, pour la majeure partie, dans le vase intérieur qu'on nomme le dialyseur.

Les figures 14 et 15 indiquent la forme que l'on donne habituellement à ces appareils dialyseurs, qui sont fréquemment employés aujourd'hui dans les laboratoires et dans l'industrie. Pour que la dialyse s'effectue aussi rapidement que possible, il convient que la hauteur de la couche du liquide placé dans le dialyseur ne dépasse pas 10 à 15 millimètres, et que les niveaux des liquides dans les deux vases soient à peu près les mêmes.

Dans ces conditions, on observe qu'à mesure que la dialyse marche, la hauteur du liquide augmente dans le dialyseur. Il y pénètre plus d'eau pure qu'il n'en sort de solution du cristalloïde.

Dutrochet avait observé, il y a longtemps, ce phénomène auquel il avait donné le nom d'*endosmose*.

Diffusion des gaz. — Les molécules gazeuses, douées d'une mobilité bien plus grande que celles des liquides, sont bien plus aptes que ces dernières à se répandre, par diffusion, dans les milieux gazeux de nature et de densités différentes. Elles passent avec une grande facilité non seulement à travers les tubes étroits, les fentes, mais encore les cloisons poreuses, les membranes, etc. Ces faits sont mis en lumière par les expériences suivantes, qui sont classiques.

1° Un cylindre en terre poreuse est hermétiquement fermé par un bouchon qui livre passage à deux tubes. L'un d'eux, recourbé et muni d'un robinet, sert à faire arriver de l'hydrogène dans le cylindre; l'autre, droit et long, plonge dans un vase rempli d'un liquide coloré et livre passage à l'hydrogène. Ce gaz remplissant le cylindre, si l'on ferme brusquement le robinet en B, on verra le liquide coloré s'élever rapidement en C. En effet, l'hydrogène plus diffusible que l'air aura traversé les parois du vase poreux plus rapidement et en quantité plus notable que le gaz ambiant n'y sera rentré : il en résulte dans l'atmosphère gazeuse de ce vase une diminution de force élastique accusée par l'élévation du liquide coloré dans le tube manométrique.

2° Ce ne sont pas seulement les membranes ou les plaques poreuses qui sont perméables au gaz. Certains métaux les laissent passer de même à une haute température. On doit à H. Sainte-Claire Deville l'expérience suivante :

On place dans un fourneau un tube de platine qu'on fait traverser par un courant d'hydrogène, lequel se dégage par le tube vertical, long de 76 centimètres et plongeant dans le mercure. Si l'on ferme le robinet d'arrivée du gaz à un moment donné et qu'on porte ensuite le tube de platine au rouge vif, on verra le mercure s'élever dans le



Fig. 16.

tube : le platine incandescent aura laissé échapper la majeure partie du gaz hydrogène.

Le fer, la fonte et l'acier présentent les mêmes phénomènes. On sait que l'oxyde de carbone traverse facilement la fonte des poêles rougis au feu.

Graham a démontré qu'il existe une relation simple entre la densité des gaz et leur diffusibilité à travers un orifice percé en mince

paroi. Lorsque les gaz se diffusent dans le vide, par un diaphragme de platine, par exemple, dans lequel on a pratiqué une ouverture avec la pointe d'une aiguille fine, les vitesses de diffusion sont en raison inverse des racines carrées des densités. C'est ce que Graham a nommé l'*effusion gazeuse*.

Cette loi ne se vérifie plus lorsque l'ouverture est percée en paroi de plus en plus épaisse ou, ce qui revient au même, lorsque l'écoulement a lieu par des tubes capillaires. Un nouveau facteur intervient alors, ainsi que M. Bunsen l'a démontré, savoir le frottement des molécules gazeuses contre les parois des tubes. Lorsque le tube capillaire présente une longueur dépassant 4000 fois son diamètre, on observe de nouveau un rapport constant entre les vitesses d'écoulement des différents gaz. Graham a tracé les lois de cette *transpiration capillaire des gaz* : elles ne présentent aucune relation simple avec leur composition et leur densité, et ne paraissent pas influencées par la nature des parois. De fait pour un même gaz les vitesses de transpiration sont très différentes des vitesses d'effusion. Lorsque la pression augmente, la vitesse de transpiration s'accroît pareillement. Elle diminue très rapidement avec le diamètre des tubes capillaires, car la résistance due au frottement augmente à mesure que le tube se rétrécit. Que l'écoulement ait lieu par un système de tubes capillaires juxtaposés, le nombre de ces derniers augmentera, pour une section donnée, à mesure que leur diamètre diminuera. Dans ces conditions les vitesses d'écoulement ou de transpiration vont diminuer de même et il arrivera un moment où cette dernière deviendra inappréciable. Une plaque poreuse en plâtre ou en graphite artificiel comprimé représente un tel système de tubes capillaires, dont le diamètre est tellement retréci que l'écoulement du gaz cesse de s'effectuer par transpiration. Et pourtant de telles plaques poreuses sont encore perméables au gaz. Ces méats ou pertuis très fins, qui ne livrent plus passage à un courant gazeux, peuvent admettre des molécules isolées qui y sont projetées en quelque sorte, en vertu de leurs mouvements propres.

Ceci est en rapport avec une hypothèse de Bernoulli, savamment développée par M. Clausius : elle consiste à admettre que les molécules gazeuses sont douées de mouvements rectilignes, qui les transportent dans tous les sens avec des vitesses prodigieuses, mais inégales, en les faisant rebondir les unes contre les autres et aussi contre les parois des vases qui les contiennent. C'est ainsi qu'elles

peuvent s'engager dans les pertuis très fins dont il s'agit, et traverser des plaques poreuses en vertu d'une diffusion moléculaire.

Diffusion moléculaire. — C'est là un troisième mode de diffusion gazeuse que Graham a étudié comme les autres. Il a démontré que les vitesses de diffusion, comme les vitesses d'effusion, sont inversement proportionnelles aux racines carrées des densités.

Ce genre de diffusion est effectué par les plaques poreuses. On peut l'étudier en introduisant les gaz dans des tubes longs de 25 à 30 centimètres, ouverts par un bout et fermés à l'autre par un septum en plâtre ou mieux en graphite artificiel comprimé. Les tubes étant placés sur la cuve à mercure, l'inégale diffusibilité de l'air et du gaz soumis à l'expérience produira une raréfaction ou une augmentation de pression qui sera accusée par l'élévation ou l'abaissement de la colonne de mercure.

Il ne semble pas que l'expérience de MM. Henri Sainte-Claire Deville et Cailletet qui a été décrite plus haut doive être rapportée à un semblable phénomène de diffusion moléculaire. Il est plus probable que l'hydrogène pénètre par dissolution et occlusion dans le métal incandescent qu'il traverse pour s'échapper et pour brûler à la surface extérieure. C'est à une action de ce genre qu'il faut aussi attribuer le passage de l'acide carbonique à travers une bulle de savon.

NOTIONS SOMMAIRES DE CRISTALLOGRAPHIE

Les corps solides sont amorphes ou affectent des formes géométriques limitées par des faces planes. Dans ce dernier cas, ils constituent des cristaux polyèdres, convexes c'est-à-dire ne présentant jamais d'angles rentrants. Les intersections de leurs faces sont des lignes droites qu'on nomme *arêtes;* les points de rencontre de ces arêtes sont les *sommets* des angles solides du cristal.

Constance des angles. — Pour une même espèce de cristal, les mêmes faces se rencontrent toujours sous le même angle, et cette constance des angles, découverte par Romé de Lisle, est un caractère fondamental et spécifique, car les dimensions et même la forme des faces peuvent changer d'un individu à l'autre.

Ainsi, par suite du développement inégal des faces, l'octaèdre régulier peut prendre les formes représentées par la fig. 17, mais les

faces adjacentes se couperont toujours sous un angle de 109°28′. De même, dans une topaze, les faces du prisme se coupent toujours sous un angle de 124°17′.

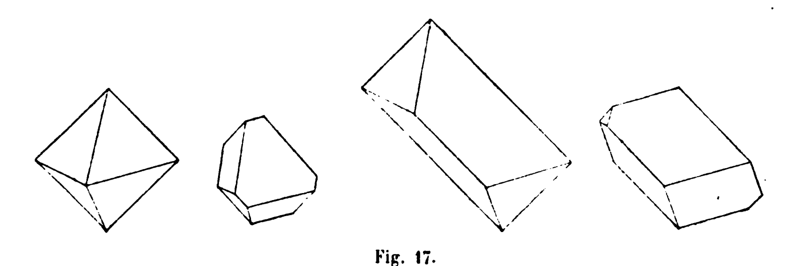


Fig. 17.

Formes fondamentales, formes dérivées. — Les formes si variées que présentent les cristaux peuvent être ramenées à six types ou systèmes, caractérisés chacun par un genre particulier de symétrie et dont voici l'énumération :

1er système. — Cube.
2e — — Prisme droit à base carrée.
3e — — Prisme droit à base rectangle ou à base rhombe.
4e — — Rhomboèdre.
5e — — Prisme oblique à base rhombe.
6e — — Prisme oblique à base de parallélogramme oblique.

Dans ces formes simples ou fondamentales, la symétrie se manifeste d'une façon évidente. Elle existe de même dans les formes dérivées qui résultent de certaines modifications que peuvent éprouver les éléments semblables, arêtes ou angles, appartenant à chacun de ces types. Et ces modifications résultent de la substitution d'une ou de plusieurs facettes à une arête ou à un angle de la forme primitive.

Dans toutes ces formes, sauf certains cas d'hémiédrie, chaque arête et chaque angle ont leurs correspondants, chaque face une face parallèle. La symétrie extérieure du cristal est en rapport avec sa structure intérieure. Celle-ci n'est pas parfaitement homogène dans tous les sens, et lorsqu'on soumet le cristal à des chocs, il arrive souvent qu'il se sépare suivant une ou plusieurs directions, en fragments présentant des surfaces planes; chose importante, les

nouvelles faces ainsi formées, ou faces de *clivage*, présentent avec les faces naturelles du cristal ou entre elles des incidences constantes. On réussit souvent à ramener par le clivage un cristal présentant des modifications plus ou moins nombreuses à une sorte de noyau (Haüy) qui n'est autre que la forme primitive ou fondamentale. Ainsi la calcite, quelle que soit la forme extérieure du cristal, donne par le clivage un rhomboèdre obtus de 105°5′.

Loi de symétrie. — Les modifications dont il a été question plus haut ne portent que sur les éléments symétriques d'un cristal, c'est-à-dire sur les arêtes ou sur les angles solides qui sont cristallographiquement semblables. Dans le système régulier, il en est ainsi pour toutes les arêtes et pour tous les angles, de telle sorte que si l'un de ces éléments est modifié d'une certaine manière, tous lé seront en même temps et de la même façon. Ainsi toutes les arêtes du cube devront être modifiées à la fois par la facette b^1 tangente sur les arêtes *b* et qui est celle du dodécaèdre rhomboïdal.

Tous les angles *a* du cube devront être modifiés à la fois par la facette a^1, tangente sur les angles *a* et qui est celle de l'octaèdre régulier.

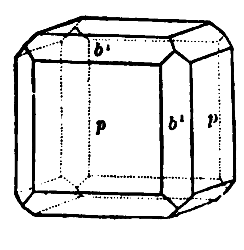


Fig. 18.

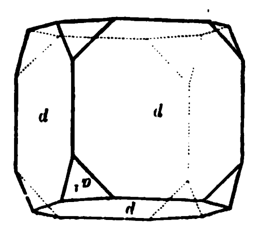


Fig. 19.

Dans le prisme droit à base rhombe ou orthorhombique, les quatre arêtes verticales sont égales en longueur, mais elles ne constituent pas des éléments semblables ou symétriques au point de vue cristallographique. En effet, deux de ces arêtes, celles qui sont placées en avant et en arrière de la figure, sont les sommets d'angles dièdres obtus; les deux autres, placées des deux côtés, sont les sommets d'angles dièdres aigus. Les angles dièdres sont égaux deux à deux, et lorsque l'un de ces éléments semblables est affecté d'une modification, il faut et il suffit que son correspondant symétrique

porte la même modification. Ainsi il n'est point nécessaire que les quatre arêtes soient modifiées en même temps.

Mais lorsqu'une arête obtuse h est modifiée par une facette h^1, l'autre arête obtuse devra porter la même facette; lorsqu'une arête

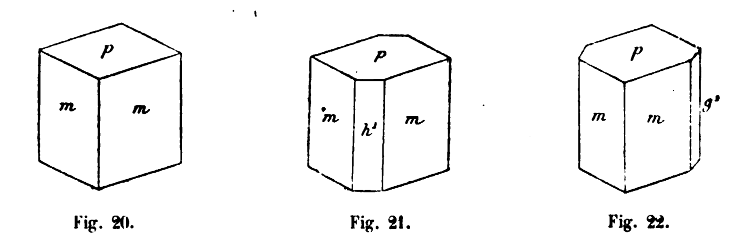


Fig. 20. Fig. 21. Fig. 22.

aiguë g est modifiée par une facette g^1, l'autre arête aiguë devra porter la même facette.

Telle est la *loi de symétrie;* elle a été formulée par Haüy.

Loi de dérivation. — Un même élément d'un cristal, arête ou angle, peut être modifié de diverses manières. Ainsi une arête peut être modifiée par une facette tangente ou par des facettes diversement inclinées; il en est de même d'un angle. L'arête b d'un cube peut être remplacée par une facette b^1 coupant les deux autres arêtes de l'angle à des distances égales à partir du sommet : c'est la facette tangente; mais ces deux autres arêtes peuvent être coupées par une facette à des distances inégales à partir du sommet; dans ce cas, la facette est inclinée sur b, et cette inclinaison peut être diverse. Les mêmes modifications tangentes ou inclinées peuvent se produire sur les angles, par exemple sur les angles a du cube. La facette est tangente lorsque les trois arêtes de l'angle sont coupées à des distances égales; les facettes sont inclinées, lorsque les arêtes sont coupées à des distances inégales. Or, ces différentes modifications qui peuvent se rencontrer sur le *même élément* d'un cristal sont liées par une relation simple qui a aussi été découverte par Haüy, et qu'on peut énoncer de la façon suivante :

Lorsqu'une facette intercepte sur les arêtes d'un angle solide des longueurs x, y, z, à partir du sommet, toute autre facette interceptera sur les mêmes arêtes des longueurs x', y', z', qui seront telles que le rapport $\frac{x}{x'}$ est en relation simple avec $\frac{y}{y'}$ et $\frac{z}{z'}$. $\frac{x}{x'}$ sera égal à $m\,\frac{y}{y'}$ et à

$n \frac{z}{z'}$, m et n étant des nombres entiers ou fractionnaires simples, tels que 1, 2, 3... $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{3}$, etc. Supposons par exemple que $x = x'$, c'est-à-dire que les deux facettes interceptent sur une arête la même longueur, les deux arêtes seront coupées à des distances

$$y' = y, \frac{y}{2}, \frac{y}{3} \cdots 2y, \frac{3y}{2}, \text{etc.}$$

$$z' = z, \frac{z}{2}, \frac{z}{3} \cdots 2z, \frac{3z}{2}, \text{etc.}$$

Les longueurs x, y, z, que nous venons de considérer, représentent des distances absolues à partir du sommet. On peut les remplacer, dans l'énoncé de la loi de dérivation, par des unités de longueur, ou paramètres, représentant les arêtes élémentaires de la molécule intégrante de Haüy. A chaque espèce d'arêtes de la forme primitive correspond une unité de longueur ou un paramètre. Ainsi, les arêtes étant toutes égales dans le cube, le paramètre est le même ; pour le prisme à base carrée, on considère deux paramètres correspondant aux arêtes d'inégale longueur ; pour le prisme à base rectangle, trois paramètres correspondant aux trois dimensions du prisme.

Si l'on prend à partir de l'angle a d'un cube trois longueurs égales et qu'on fasse passer un plan par les points ainsi déterminés, on aura la modification tangente a^1. Que l'on porte maintenant sur deux arêtes 3 unités de longueur et sur la troisième 2, on produira la modification $a^{\frac{3}{2}}$.

Et, d'une façon plus générale, si l'on porte sur une des arêtes b, m unités de longueur, sur la seconde n unités de longueur, et sur la troisième p unités de longueur, les plans passant par ces points engendreront une modification plus compliquée. Les facettes ainsi produites couperont les arêtes à des distances du sommet qui seront $m\ n\ p$. Si l'on suppose que le plan de troncature coupe une des arêtes à l'infini, ces rapports deviennent $m\ n\ \infty$, et la modification, au lieu de porter sur l'angle, portera sur l'arête b.

L'unité de longueur ou paramètre représente une arête de la molécule intégrante. Et si cette dernière compte plusieurs espèces d'arêtes, il faut considérer autant d'unités de longueur ou de paramètres, et c'est à ces unités qu'on rapporte toutes les notations cristallographiques. Ainsi dans le prisme à base carrée, il faut consi-

dérer deux unités de longueur correspondant aux arêtes *h* et *b*, et une facette parallèle à une arête *b* coupera sur les deux arêtes adjacentes des longueurs x et y telles qu'en désignant par *h* et *b* les paramètres relatifs aux deux arêtes l'on ait $x = mh$ et $y = nb$, *m* et *n* étant des nombres rationnels entiers ou fractionnaires et généralement simples.

L'énoncé de la loi de dérivation prend donc une forme très simple si l'on y introduit la notion des paramètres. Construisons trois lignes parallèles aux trois arêtes qui se réunissent en un sommet de la forme primitive d'un cristal : ce seront les trois axes cristallographiques de ce cristal; prolongeons-les, et portons à partir du sommet un nombre quelconque de paramètres correspondant à chaque espèce d'arêtes; toute face cristalline coupera ces axes à des distances du sommet qui, évaluées en paramètres, présenteront entre elles les relations simples : $1 : 1 : \infty$, $1 : 2 : 3$, $1 : 3 : 2$, $2 : 3 : 1$, etc.

Telle est la loi de dérivation due également à Haüy.

Formes holoédriques, formes hémiédriques. — Les formes primitives que nous avons énumérées obéissent complètement à la loi de symétrie; il en est de même des modifications qui en dérivent, lorsque ces modifications ont lieu sur tous les éléments géométriquement semblables d'un cristal. De telles formes, primitives ou dérivées, sont dites *holoédriques*. Mais il peut arriver que ces modifications ne se produisent que sur la moitié des éléments géométriquement semblables. C'est une dérogation à la loi de symétrie; elle se produit d'une façon régulière dans le sens que nous allons indiquer, et donne naissance à des formes dites *hémiédriques*.

Les formes hémiédriques peuvent être considérées comme engendrées par la suppression de la moitié des faces d'un cristal, suppression qui s'effectue régulièrement et alternativement sur celles qui portent sur un angle ou sur une arête, de telle sorte que l'une soit supprimée et que sa voisine soit conservée

Le solide hémièdre est formé par le prolongement des faces conservées. Dans le cas où ces faces ne se prolongent pas suffisamment et sont seulement indiquées en quelque sorte, elles affectent le cristal holoédrique sous forme de *facettes*.

La suppression de la moitié des faces dans un cristal holoédrique peut s'effectuer de diverses manières. Dans un tel cristal, chaque face présente une face parallèle. Si donc autour d'un élément du cristal la moitié des faces semblables se trouve supprimée, il faudra qu'au-

tour d'un élément correspondant du même cristal, la moitié des faces soit supprimée pareillement ; seulement cette suppression pourra s'effectuer de diverses façons : sur les faces parallèles aux faces d'abord supprimées ou conservées. Dans le premier cas, la suppression ayant porté sur la moitié des faces et sur leurs parallèles, les faces conservées auront chacune sa parallèle ; il en résulte un genre d'hémiédrie qu'on nomme ***hémiédrie à faces parallèles***. Les cristaux ainsi engendrés présentent une symétrie qui ressemble à celle des cristaux holoèdres ; ils sont superposables à leur image vue dans un miroir. Que dans un hexatétraèdre ou cube pyramidé, on supprime sur chaque arête une des faces et en même temps la face parallèle sur l'arête opposée, les douze autres faces conservées, chacune

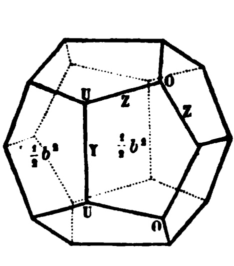


Fig. 23.

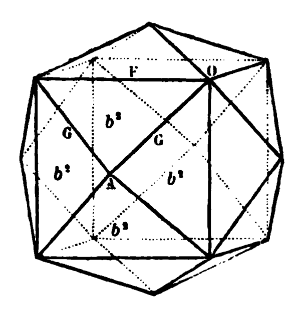


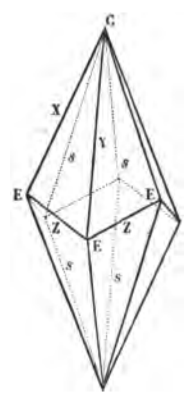
Fig. 24.

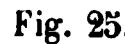
avec sa parallèle, formeront par leur prolongement un dodécaèdre pentagonal.[1]

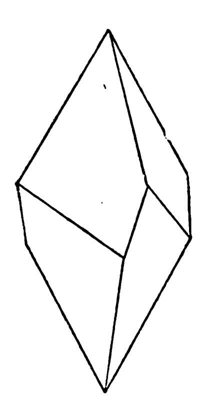
Dans le second cas, la suppression ayant porté d'un côté sur la moitié des faces et de l'autre sur les faces alternes avec les parallèles des premières, il en résultera un autre genre d'hémiédrie qu'on nomme ***hémiédrie plagièdre***, dans laquelle les deux solides droit et gauche que l'on obtient par suppression d'une moitié des faces d'une part, suppression de l'autre moitié, d'autre part, sont symétriques, mais non superposables.

Une propriété optique importante, l'existence du pouvoir rotatoire, est liée à ce genre d'hémiédrie. Il peut être engendré aussi par la combinaison de deux formes distinctes d'hémiédrie tétraédrique et d'hémiédrie à faces parallèles. Ainsi les cristaux plagièdres du chlorate de sodium résultent de la combinaison d'un dodécaèdre

pentagonal avec un tétraèdre régulier. Si sur un scalénoèdre, figure composée de douze triangles scalènes formant deux sortes de pyramides hexagonales ayant pour base commune un hexagone à arêtes en zigzag (fig. 25), on supprime à l'une des extrémités trois faces alternatives et à l'autre les parallèles des faces conservées, on aura un solide qui ne sera pas superposable à celui résultant de la conservation des autres facettes, et qui est formé de deux pyramides triangulaires opposées ayant pour base commune un hexagone en zigzag (fig. 26). Cette forme se rencontre à l'état de facettes sur les cristaux de quartz (p. 146, fig. 64) et la position des facettes est en relation avec le sens du pouvoir rotatoire.




Fig. 25.


Fig. 26.

Si dans un octaèdre on supprime autour d'un angle la moitié des quatre faces, en conservant autour de l'angle opposé les faces parallèles à ces deux faces supprimées, les quatre faces conservées formeront en se rencontrant un tétraèdre régulier (p. 137, fig. 43), type d'un genre d'hémiédrie qu'on nomme ***hémiédrie tétraédrique*** ou ***hémiédrie à faces inclinées,*** par la raison que les cristaux qui en sont affectés ont une forme qui rappelle celle du tétraèdre. Ils sont superposables à leur image et présentent les phénomènes de la pyroélectricité.

L'hémiédrie à faces inclinées est aussi engendrée par la suppression de toutes les faces semblables qui portent sur un élément, les faces parallèles étant conservées autour de l'élément opposé.

Axes cristallographiques. — Dans le système cristallographique

généralement adopté en France, on prend comme axes cristallographiques les trois arêtes aboutissant à un même angle trièdre de la forme primitive. Weiss et les cristallographes allemands placent les axes au centre du cristal et les nomment A, B, C (C étant l'axe vertical). Dans le système hexagonal, ils admettent trois axes horizontaux et un vertical. Il importe de remarquer que ces axes ne sont autre chose que des directions qui passent aussi bien par tout point du cristal que par les angles ou par le centre.

La position des faces est déterminée par les distances paramétriques auxquelles elles coupent les axes, à partir de leur point de rencontre, dans l'intérieur du cristal.

Notation des angles et des faces cristallines. — Les angles et es faces des cristaux sont représentés par des lettres. Selon une convention posée par Haüy, les angles sont représentés par des voyelles, les faces et les arêtes par des consonnes.

Les trois faces du solide fondamental (page 123) sont figurées par les lettres *p*, *m*, *t* (*primitif*); les arêtes sont représentées par les consonnes *b*, *c*, *d*, *f*, *g*, *h*; les angles solides par les voyelles *a*, *e*, *i*, *o*. Les éléments égaux sont désignés par les mêmes lettres; ainsi toutes les faces du cube par la consonne *p*, toutes les arêtes par *b*, tous les angles solides par *a*.

Les éléments dissemblables, dans les autres systèmes, sont désignés par des lettres différentes, et le nombre de ces lettres augmente avec la diversité croissante des éléments. Ainsi dans le parallélépipède obliquangle, qui est le moins symétrique et où les divers éléments sont semblables deux à deux seulement, *a*, *e*, *i*, *o* représentent les quatre angles solides, *p*, *m*, *t* les trois faces, *b*, *c*, *d*, *f*, *g*, *h* les six arêtes dissemblables.

Les faces modifiant, par troncature, les angles ou les arêtes sont désignées, en général, par la lettre de ces angles ou de ces arêtes, lettre affectée d'un certain exposant. Lorsque la troncature est tangente sur l'angle ou sur l'arête, cet exposant est 1. Ainsi, dans le type cubique, a^1 représente la face de l'octaèdre régulier posée tangentiellement sur les angles *a*; b^1 représentera la face du dodécaèdre rhomboïdal naissant sur l'arête *b*, les deux autres arêtes étant coupées chacune à la distance paramétrique 1, c'est-à-dire par une face également inclinée, les deux paramètres étant égaux dans ce cas.

b^2 représenterait une face inclinée sur *b* interceptant sur les deux autres arêtes des distances paramétriques 2 et 1 à partir du sommet,

$b^{\frac{m}{n}}$ une face inclinée sur b et coupant les deux autres arêtes à des distances paramétriques m, n.

Les faces modifiant les angles peuvent couper les trois arêtes à des distances paramétriquement égales; elles peuvent aussi les couper à des distances inégales.

Le cas le plus général est celui où les trois distances sont inégales et représentent des longueurs paramétriques m, n, p prises sur les trois arêtes ou axes cristallographiques b, d, g; la face modifiant l'angle sera alors représentée, par dérogation à la règle précédente, par les lettres des trois arêtes affectées des exposants m, n, p, c'est-à-dire par le symbole $(b^m\ d^n\ g^p)$: b et d représentent ici les arêtes de la base par lesquelles on commence toujours; g l'arête latérale.

Dans le cas où $m = n$, la face qui modifie l'angle o devient parallèle à la diagonale de la base; on lui donne alors pour symbole la lettre de l'angle affecté de l'exposant $\frac{m}{p}$, c'est-à-dire $o^{\frac{m}{p}}$.

m ou n peut être égal à p. Lorsqu'il en est ainsi, la face qui modifie l'angle o est quelquefois désignée par le symbole $o_{\frac{m}{n}}$ ou $o_{\frac{n}{m}}$ qui peut, dans certains cas, prêter à la confusion.

Étude sommaire des systèmes cristallins. — Les six types ou systèmes cristallins que nous avons énumérés page 123 sont caractérisés par la longueur et l'inclinaison des axes ou arêtes (page 129) de la forme primitive. Dans les trois premiers systèmes ces axes sont rectangulaires; dans les trois derniers, ils sont inclinés.

Dans le premier système, les arêtes (axes) sont égales; dans le second, deux seulement sont égales; dans le troisième, toutes trois sont inégales.

Dans le quatrième système, les trois arêtes, inclinées également l'une sur l'autre, sont égales et les angles dièdres sur lesquels elles s'appuient le sont également.

Dans le cinquième système, deux arêtes sont égales et également inclinées sur la troisième qui est différente des autres. Les angles que terminent les arêtes égales sont pareillement égaux.

Dans le sixième système, les arêtes, toutes inégales, sont inégalement inclinées les unes sur les autres. Les angles sont inégaux.

Premier système cristallin, système cubique. — La forme primitive de ce système est le *cube*, qui porte douze arêtes égales b terminant des angles dièdres de 90°, huit angles trièdres droits a, six faces p qui sont des carrés (fig. 28).

1° Modifications sur les arêtes *b* :

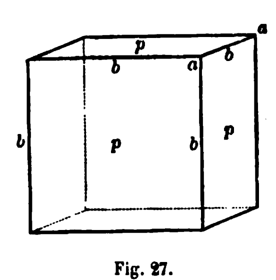


Fig. 27.

a. Modification tangente. Les douze arêtes égales étant modifiées par des faces b^1 (fig. 28), celles-ci forment en se rencontrant douze rhombes.

Le solide qu'elles limitent est le ***dodécaèdre rhomboïdal*** b^1 (fig. 28).

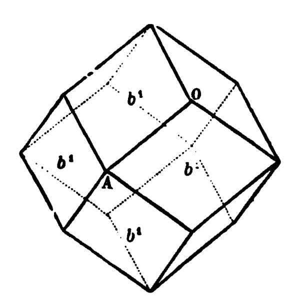


Fig. 28.

b. Modifications inclinées sur les arêtes *b*.

La face inclinée sur l'arête *b* lui étant parallèle, les deux autres arêtes qui concourent au même angle trièdre seront coupées l'une à une distance *m*, et l'autre à une distance *n*.

Comme ces deux autres arêtes sont égales, la loi de symétrie exige que la première soit aussi coupée à la distance *n* et la seconde à la distance *m* par une face inclinée en sens inverse sur les 2 faces adjacentes à l'arête *b*. Il en résultera que celle-ci sera remplacée par un biseau, formé de facettes $b\frac{m}{n}$. Suffisamment prolongées, ces dernières formeront 24 triangles isocèles égaux qui limiteront un solide qu'on nomme ***hexatétraèdre*** ou cube pyramidé (fig. 29). Il représente, en

effet, un cube dont les 6 faces sont remplacées par autant de pyramides quadrangulaires. La notation est $b\frac{m}{n}$. Dans la figure 29, $\frac{m}{n} = 2$.

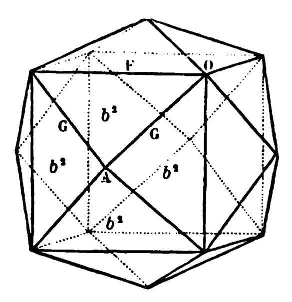


Fig. 29.

2° Modifications sur les angles : *a*. Modification tangente. — Les 3 arêtes égales qui concourent à l'angle *a* étant coupées à des distances égales par une face tangente et les 8 angles trièdres égaux *a* devant porter chacun une telle face, on aura 8 faces triangulaires a^1, lesquelles, suffisamment prolongées, formeront un octaèdre régulier. Ce solide est limité par 8 faces égales qui sont des triangles équilatéraux. Il porte 6 angles solides à 4 faces ; 12 arêtes égales terminent un angle dièdre de 109°25′. Les figures suivantes montrent le passage du cube à l'octaèdre. Dans la première, les faces du cube *p* sont prédominantes ; la seconde représente une combinaison du cube *p* avec l'octaèdre a^1 dans laquelle les faces de l'un et de l'autre sont également développées : c'est ce qu'on a nommé un *cubo-octaèdre*. La troisième représente l'octaèdre régulier a^1.

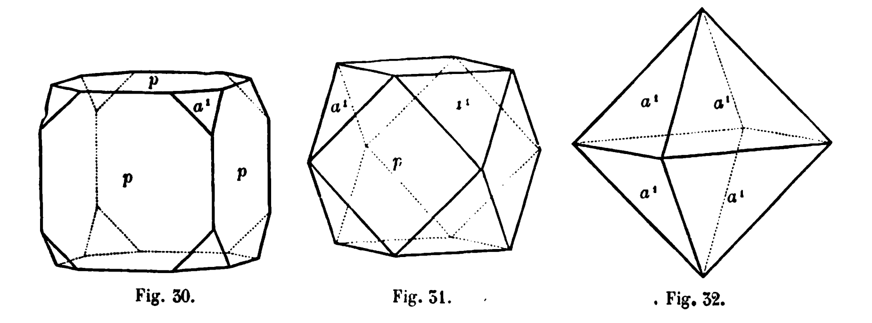


Fig. 30. Fig. 31. Fig. 32.

Dans la figure 33 les faces de l'octaèdre a^1 sont plus développées que celles du cube *p* qui peut être engendré, comme on voit, par une

troncature tangente sur les 6 angles solides de l'octaèdre régulier. Le dodécaèdre rhomboïdal résulterait d'une modification tangente sur les 12 arêtes de l'octaèdre (fig. 34).

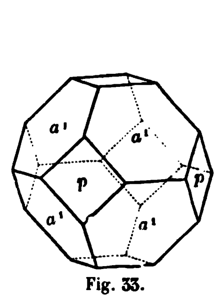


Fig. 33.

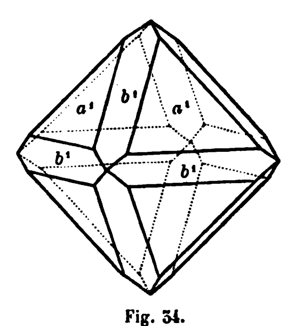
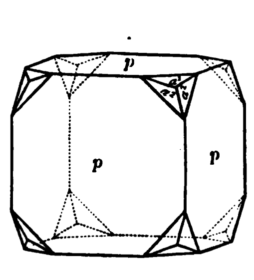
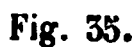


Fig. 34.

On pourrait donc prendre pour forme primitive du système régulier l'octaèdre régulier et faire naître le cube, le dodécaèdre rhomboïdal, ainsi que les autres formes simples de ce système, par des modifications sur les arêtes et sur les angles de l'octaèdre (fig. 32).

b. Modifications sur l'angle *a* parallèles à une des diagonales du cube. Deux des arêtes *b* sont coupées à une distance *m* et la troisième à une distance *n* : il en résultera une face $(b^m b^m b^n)$ ou $a^{\frac{m}{n}}$. La loi de symétrie exige que cette modification ait lieu sur chacune




Fig. 35.

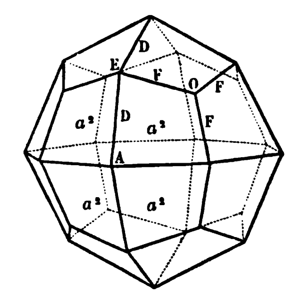


Fig. 36.

des faces de l'angle trièdre *a*, c'est-à-dire trois fois autour de cet angle. Ces faces suffisamment prolongées formeront un solide à 24 faces dont la forme sera différente suivant que *m* est plus ou moins grand que *n*. Dans le premier cas, le solide sera limité par 24 quadrilatères ayant leurs arêtes adjacentes égales deux à deux.

On lui a donné à tort le nom de *trapézoèdre;* on le désigne aussi par celui d'*icositétraèdre.* Il comprend 26 angles solides de trois espèces, et 48 arêtes dont 24 plus longues et 24 plus courtes.

Dans le cas où $n > m$, l'angle a est encore modifié par 3 facettes; elles donneront un solide à 24 faces qui aura l'apparence extérieure d'un octaèdre dont chacune des faces sera surmontée d'une pyramide triangulaire. Ce solide a reçu le nom de *triakisoctaèdre, trioctaèdre* ou *octaèdre pyramidé.* La fig. 37 représente un cube modifié par les facettes $a^{\frac{1}{2}}$ de l'octaèdre pyramidé. Dans ce cas $2\,m = n$.

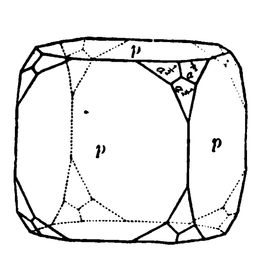


Fig. 37.

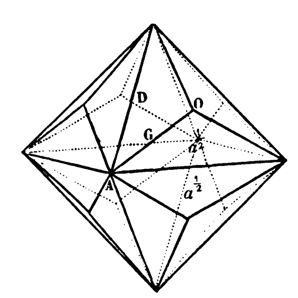


Fig. 38.

Ce solide est formé par 24 triangles isocèles; il a 14 angles solides et 36 arêtes, dont 12 plus longues correspondent aux arêtes de l'octaèdre (fig. 38).

c. Modifications sur les angles a, les 3 arêtes étant coupées à des distances inégales. Considérons une de ces arêtes : elle devra

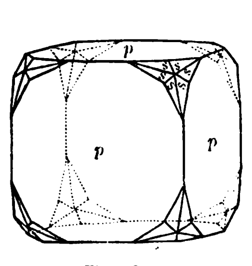


Fig. 39.

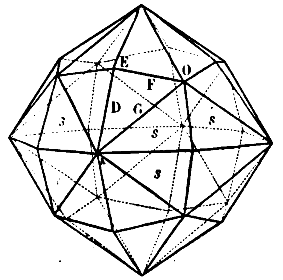


Fig. 40.

porter une facette, qui coupe la seconde arête à la distance p et la troisième à la distance q; la loi de symétrie exige que la même arête porte une autre facette inclinée en sens inverse qui coupe la seconde

à la distance q, et la troisième à la distance p. Cette arête portera donc un couple de facettes inclinées et posées symétriquement sur elle. Les mêmes modifications devant se produire sur les deux autres, il en résulte que l'angle a du cube sera modifié par un pointement à 6 facettes, lesquelles étant suffisamment prolongées, formeront un solide à 48 faces qu'on nomme *hexoctaèdre* ou quelquefois *scalénoèdre*, car il est limité par 48 triangles scalènes égaux entre eux. Il comprend 26 angles solides, 72 arêtes de trois espèces différentes. Les arêtes b du cube étant coupées aux distances p, q, r, les faces du scalénoèdre sont désignées par le symbole (b^p b^q b^r). La forme varie suivant la valeur des caractéristiques p, q, r.

Les formes simples du système cubique que nous venons de définir sont le cube, le dodécaèdre rhomboïdal, le cube pyramidé ou hexatétraèdre, l'octaèdre, l'icositétraèdre (trapézoèdre), l'octaèdre pyramidé (trioctaèdre) et l'hexoctaèdre ou scalénoèdre. Ces différentes formes simples peuvent se combiner entre elles deux à deux, trois à trois, de façon à engendrer des formes plus ou moins compliquées. Les figures 30, 31 et 33 représentent des combinaisons du cube avec l'oc-

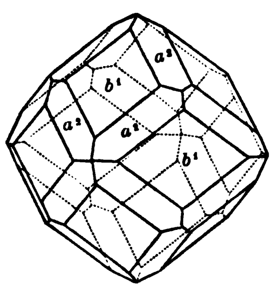


Fig. 41.

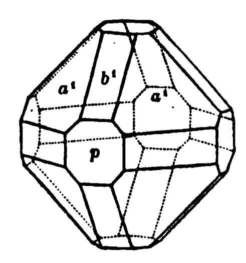


Fig. 42.

taèdre, la fig. 41 une combinaison de l'icositétraèdre a^2 avec le dodécaèdre rhomboïdal, la fig. 42 la combinaison du cube, de l'octaèdre et du dodécaèdre rhomboïdal.

Formes hémiédriques du système régulier. — 1° *A faces inclinées.* — L'octaèdre régulier résultant de la troncature des huit angles trièdres du cube par des plans tangents, on peut tronquer seulement la moitié des angles, seulement ceux adjacents à une diagonale d'une des faces du cube, et ceux adjacents à la diagonale perpendiculaire à la précédente de la face parallèle.

Les 4 facettes octaédriques formeront par leur prolongement un solide à 4 faces (fig. 43), le *tétraèdre régulier*. De fait ce solide

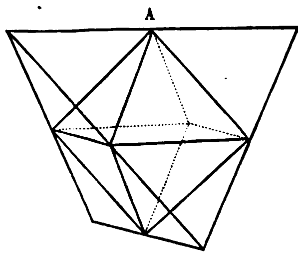


Fig. 43.

résulte de la suppression de 2 faces octaédriques a^1 autour de l'angle A et des alternes de leurs parallèles autour de l'angle opposé. Sa notation est $\frac{1}{2}(a^1)$:

La suppression de la moitié des faces de l'icositétraèdre (a^x) (fig. 44) par le même procédé que nous venons d'appliquer à l'octaèdre donnera un solide à 12 faces, l'hémi-icositétraèdre $\frac{1}{2}(a^x)$, qui aura la

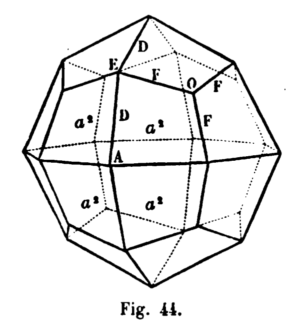


Fig. 44.

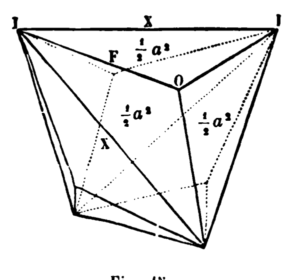


Fig. 45.

forme d'un tétraèdre dont chaque face est surmontée d'une pyramide triangulaire (fig. 45).

La suppression de la moitié des faces du trioctaèdre $a\frac{1}{2}$ par le même procédé, donnera l'hémi-trioctaèdre $\frac{1}{2}(a\frac{1}{2})$, représenté fig. 47, solide à 12 faces qu'on nomme quelquefois dodécaèdre trapézoïdal.

Enfin, si dans un hexoctaèdre ou solide à 48 faces, on supprime toutes les faces modifiant un même angle du cube en conservant leurs parallèles sur l'angle diamétralement opposé, on obtient un solide à 24 faces, affectant la forme d'un tétraèdre dont chaque face

serait surmontée d'une pyramide à six faces. C'est l'hémi-hexoctaèdre tétraédrique $\frac{1}{2}$ $(b^p\ b^q\ b^r)$.

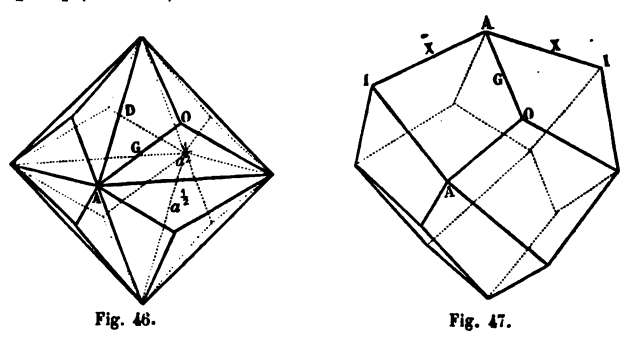


Fig. 46. Fig. 47.

2° *A faces parallèles.* — Si dans un cube pyramidé ou hexatétraèdre on supprime la moitié des faces autour d'un angle et en

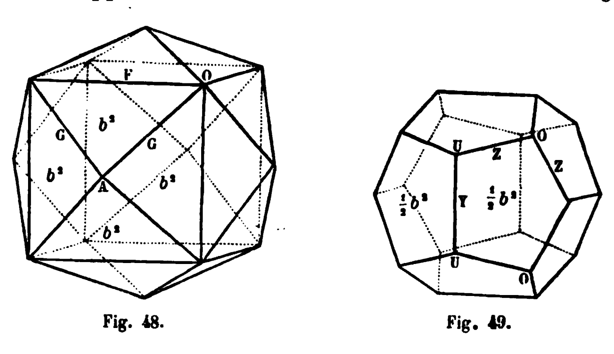


Fig. 48. Fig. 49.

même temps les parallèles des premières autour de l'angle opposé.

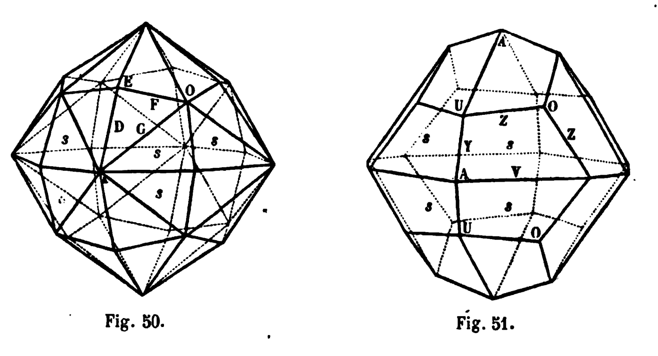


Fig. 50. Fig. 51.

les faces conservées formeront par leur prolongement un solide à douze faces, le *dodécaèdre pentagonal,* $\frac{1}{2}b^x$ (fig. 49).

La suppression de la moitié des faces de l'hexoctaèdre par le même procédé conduit à un solide hémièdre à 24 faces qui ressemble à l'icositétraèdre.

C'est *l'hémi-hexoctaèdre* à faces parallèles $\frac{1}{2}(b^1 b^{\frac{1}{x}} b^{\frac{1}{y}})$ (fig. 51).

Second système cristallin ou système quadratique. — La forme

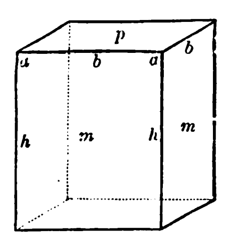


Fig. 52.

primitive est le prisme droit à base carrée *m p* (fig. 52). Il présente 6 faces dont 2 horizontales *p* qui sont des carrés et 4 verticales *m* qui sont des rectangles; 8 angles solides trièdres *a* égaux; 12 arêtes dont 4 verticales égales *h* et 8 horizontales égales *b*, limitant toutes des angles de 90 degrés.

Trois genres de modifications peuvent se produire sur le prisme à base carrée : 1° modifications sur les arêtes *h*, 2° modifications sur les arêtes *b*, 3° modifications sur les angles *a*.

1° La modification tangente sur les arêtes *h* produira un autre prisme à base carrée h^1 dont les faces seront parallèles aux diagona-

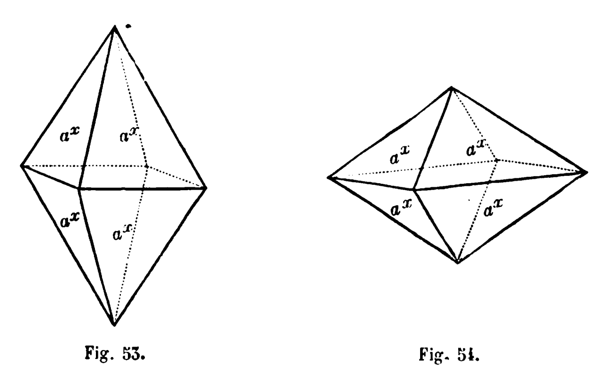


Fig. 53. Fig. 54.

les du premier; une modification inclinée sur les arêtes *h* produira un prisme à base d'octogone symétrique $h^{\frac{m}{n}}$;

2° Des modifications tangentes, c'est-à-dire interceptant sur les

arêtes b et h des longueurs proportionnelles à b et à h, ou des modifications inclinées sur les arêtes horizontales b, produiront des octaèdres b^1 ou $b^{\frac{m}{n}}$;

3° Modifications sur les angles a :

La modification tangente produira l'octaèdre a^1.

Les modifications parallèles à la diagonale de base produiront un octaèdre à base carrée a^x (fig. 53 et 54).

Les modifications inclinées sur a, non parallèles à la diagonale de la base, les arêtes étant coupées aux distances p, q, r, produiront de doubles pyramides à base d'octogone symétrique ou dioctaèdres (b^p b^q h^r).

Formes hémiédriques. — La forme hémiédrique la plus importante de ce système est celle qui résulte de la suppression de la moitié des faces de l'octaèdre à base carrée, avec conservation les parallèles des faces supprimées : il en résulte un tétraèdre à triangles isocèles qu'on nomme *sphénoèdre.*

Les hémiédries à faces parallèles sont représentées par des octaèdres à base carrée résultant de la suppression de la moitié des faces des dioctaèdres, ou encore des prismes à quatre faces résultant de la suppression de la moitié des faces des prismes octogonaux.

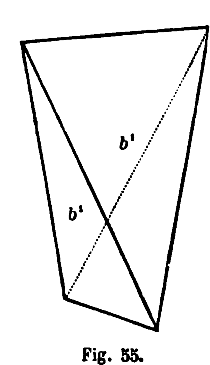


Fig. 55.

En conservant la moitié des faces de la pyramide supérieure du dioctaèdre et en supprimant leurs parallèles, on obtient un solide à 8 faces non superposable à son image : c'est une forme hémiédrique plagièdre qu'on nomme *trapézoèdre tétragonal.*

Troisième système cristallin, système orthorhombique. — La forme primitive de ce système est le prisme droit à base rectangle ou le prisme droit à base rhombe, dont les arêtes de bases sont parallèles

aux diagonales de la base rectangulaire du premier. La figure 56 représente ce dernier prisme, généralement adopté comme type du système. La figure 57 montre ses rapports de position avec le prisme à base rectangle.

Il est composé de 6 faces dont deux *p* sont des rhombes et forment

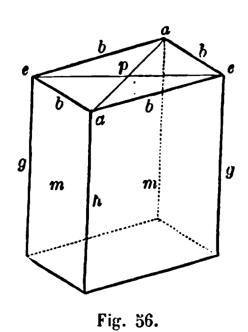


Fig. 56.



Fig. 57.

les bases. Les 4 faces *m* qui forment les faces du prisme sont des rectangles.

Il comprend 8 angles trièdres, dont 4 obtus *a* sont formés de 2 angles plans droits et d'un angle obtus, et dont les 4 autres aigus *e* sont formés de 2 angles droits et d'un angle aigu.

Les arêtes sont au nombre de 12 : 8 horizontales *b*, limitant des angles dièdres droits, 2 verticales obtuses *h*, et 2 verticales aiguës *g*.

Le prisme orthorhombique peut recevoir des modifications :

Sur les angles *a*; — sur les angles *e*; — sur les arêtes *b*; — sur les arêtes *h*; — sur les arêtes *g*.

1° Modifications sur les angles *a*, tangentes ou parallèles à la diagonale de la base. Elles donnent des prismes horizontaux à base rhombe a^1 ou $a^{\frac{m}{n}}$ qui peuvent apparaître sous forme de dômes sur le prisme orthorhombique.

2° Modifications inclinées sur *a*, c'est-à-dire non parallèles à la diagonale de la base : elles donnent des octaèdres à base rhombe $(b^p\ b^q\ h^r)$.

3° Modifications sur les angles *e*, tangentes ou parallèles à la petite diagonale de la base — prismes horizontaux à base rhombe e^1 ou $e^{\frac{m}{n}}$.

4° Modifications inclinées sur *e* — octaèdres à base rhombe $(b^p.\ b^q\ g^r)$.

Les modifications 1° et 3° sont placées en croix les unes par rapport aux autres ; si elles se produisent en même temps sur le même cristal, elles donnent lieu à un octaèdre à base rectangle $a^1\ e^1$ ou $a^{\frac{m}{n}} e^{\frac{m}{n}}$.

5° Modification tangente sur les arêtes h — deux faces parallèles h^1.

6° Modifications inclinées sur h — prismes à base rhombe non terminés $h^{\frac{m}{n}}$.

7° Modifications tangentes sur g — couple de faces parallèles g^1.

8° Modifications inclinées sur g — prismes à base rhombe non terminés $g^{\frac{m}{n}}$.

Les modifications tangentes se produisant à la fois sur h et sur g, conduisent à un prisme à base rectangle $h^1\ g^1$; c'est celui-ci qu'on prend quelquefois comme type du système.

9° Modifications tangentes ou inclinées sur b — octaèdres à base rhombe b^1 ou $b^{\frac{m}{n}}$ (fig. 58).

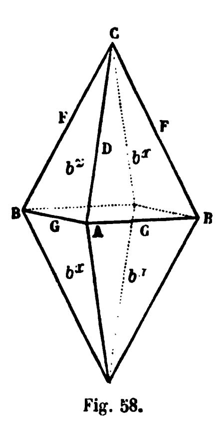


Fig. 58.

Formes hémiédriques. — Il n'existe pas dans le système orthorhombique des formes hémiédriques à faces parallèles. La suppression de la moitié des faces de l'octaèdre orthorhombique donne naissance à un tétraèdre à triangles scalènes égaux, qu'on nomme quelquefois sphénoïde rhombique. C'est une forme plagièdre qu'on ne rencontre pas dans la nature à l'état de développement complet, mais que l'on trouve combiné avec d'autres formes.

Quatrième système cristallin ou système rhomboédrique. — La forme primitive de ce système est le rhomboèdre. On est convenu de

le placer de telle façon que les sommets des deux angles trièdres *a*, ***a*** formés par des angles plans égaux soient placés sur la même verticale. Ces six arêtes aboutissant à ces sommets sont dites culminantes. Les six autres en zigzag sont dites latérales (fig. 59).

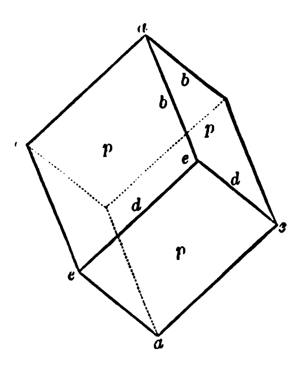


Fig. 59.

Le rhomboèdre est formé de six faces égales ***p*** qui sont des rhombes et de huit angles solides qui sont de deux espèces, savoir : les deux angles trièdres ***a*** formés par trois angles plans égaux et limités par les arêtes culminantes ; six angles latéraux ***e*** formés par deux angles plans d'une espèce et un angle plan d'une autre espèce.

Le rhomboèdre considéré comme forme primitive est susceptible de modifications : 1° sur les angles *a*, 2° sur les angles *e*, 3° sur les arêtes culminantes *b*, 4° sur les arêtes latérales *d*.

1° *Modifications sur a.* — La modification tangente donne un couple de faces basales a^1 (fig. 60).

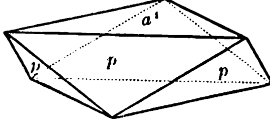


Fig. 60.

Les modifications sur ***a*** parallèles à la diagonale horizontale des faces donnent lieu à des rhomboèdres $a^{\frac{m}{n}}$.

Ils sont directs, c'est-à-dire que les faces sont tournées vers les faces du rhomboèdre primitif lorsque $\frac{m}{n} > 1$. Ils sont inverses lors-

que $\frac{m}{n} < 1$. Dans ces cas, les arêtes culminantes du rhomboèdre primitif sont coupées par les faces du rhomboèdre inverse. Les deux séries de rhomboèdres directs et inverses ainsi engendrés sont plus obtus que le rhomboèdre primitif.

Modifications inclinées sur *a*. Les trois arêtes étant coupées à des distances inégales *p, q, r*, les deux angles *a* seront modifiés chacun par six faces qui sont des triangles scalènes égaux. Il en résulte un solide qui est le *scalénoèdre* surbaissé ($b^p b^q b^r$).

2° *Modifications sur e.* — La modification tangente donne lieu à un rhomboèdre dont les faces correspondront aux angles du rhomboèdre primitif; c'est un rhomboèdre inverse e^1.

Les modifications sur *e* parallèles à la diagonale horizontale des faces donnent lieu à des rhomboèdres $e^{\frac{m}{n}}$. Dans le cas où $\frac{m}{n} = 2$, les angles *e* sont modifiés par un plan parallèle à l'axe qui joint les deux angles *a*. Le solide ainsi formé est un prisme hexagonal e^2.

Les modifications inclinées sur *e* donnent lieu à des scalénoèdres $b^p d^q d^r$. Dans le cas où les longueurs interceptées sur les arêtes obéissent à la relation $\frac{1}{p} = \frac{1}{q} + \frac{1}{r}$ (*p* étant compté sur l'arête culminante *b*), les deux faces deviennent parallèles à l'axe et l'on a un prisme à douze faces et à base de dodécagone symétrique.

Dans le cas où l'on a $\frac{2}{p} = \frac{1}{q} + \frac{1}{r}$, les douze triangles du solide ainsi formé deviennent isocèles et les scalénoèdres se transforment en isocéloèdres ou doubles pyramides hexagonales (fig. 61).

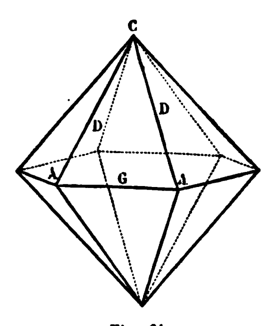


Fig. 61.

3° *Modifications sur les arêtes b.* — Par un plan tangent. Il en résulte un rhomboèdre inverse b^1 (équiaxe d'Haüy).

Les modifications inclinées sur *b* font naître deux faces en

biseau sur chaque arête et donnent lieu à des scalénoèdres surbaissés $b^{\frac{m}{n}}$.

4° *Modifications sur les arêtes d.* — Par un plan tangent (parallèle

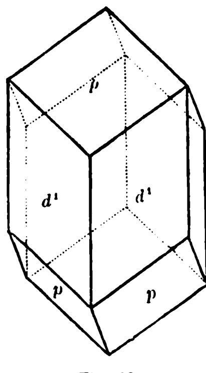


Fig. 62.

à l'axe passant par les angles *a*) : il en résulte un prisme hexagonal d^1 non terminé (fig. 62).

b. Les modifications inclinées sur *d* font naître sur chaque arête deux faces : il en résulte un scalénoèdre allongé $d^{\frac{m}{n}}$ (fig. 63).

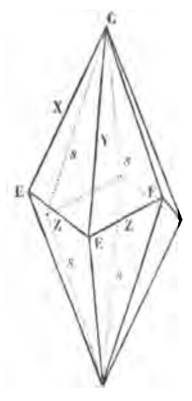


Fig. 63.

Modifications hémiédriques. — On prend quelquefois pour forme primitive de ce système le prisme hexagonal ou la double pyramide à base d'hexagone régulier. Ce dernier, nommé aussi dihexaèdre

dérive du prisme hexagonal par la modification tangente soit des angles *a*, soit des arêtes horizontales *b*.

Dans ce cas les rhomboèdres et les scalénoèdres sont déjà des formes hémiédriques, les premières résultant de la suppression des faces alternes du dihexaèdre et les seconds de la suppression des faces alternes de la double pyramide à 12 faces.

Des formes rhomboédriques résultent aussi de la suppression de trois faces autour du sommet d'un scalénoèdre ou d'un isocéloèdre et de leurs parallèles autour du sommet opposé. La suppression de la moitié des faces des prismes dodécagonaux donne des prismes hexagonaux dont la base est placée d'une façon dissymétrique par rapport au prisme primitif. Ces formes hémiédriques sont à face parallèles.

Les modifications suivantes donnent lieu à des formes hémiédriques à faces inclinées. 1° La suppression de la moitié des faces d'un prisme hexagonal donne un prisme triangulaire.

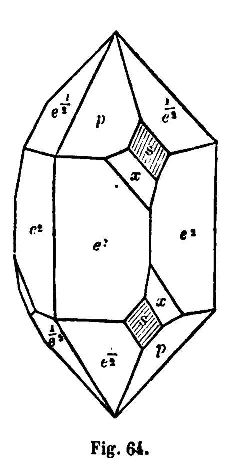


Fig. 64.

2° La suppression d'une des bases du prisme hexagonal donne lieu à un prisme non terminé d'un côté, forme qu'on rencontre dans la tourmaline.

3° La suppression de trois faces alternes d'un isocéloèdre, avec conservation de leurs parallèles, donne lieu à une double pyramide triangulaire ou *ditrièdre*. Il importe de remarquer que ce solide, tout en étant superposable à sa forme complémentaire quand il est

considéré isolément, ne l'est plus quand il est combiné avec la forme primitive; il appartient à l'hémiédrie plagièdre.

4° La fig. 64 représente un cristal de quartz, sur lequel on voit à l'état de combinaison avec d'autres formes les faces *s* du ditrièdre et celles *x* du trapézoèdre trigonal. Le dernier résulte de la suppression de la moitié des faces des scalénoèdres avec conservation de leurs parallèles (p. 129, fig. 26).

Cinquième système cristallin ou système clinorhombique. — La forme fondamentale est un prisme rhomboïdal oblique ou prisme clinorhombique. Il convient de le placer de telle façon que les arêtes prismatiques soient verticales et que la base supérieure inclinée regarde l'observateur.

Ce prisme présente six faces dont deux *p* forment les bases et sont des rhombes. Les quatre faces *m* forment les faces du prisme et sont des parallélogrammes. Les arêtes, au nombre de douze, sont de quatre espèces, savoir : deux arêtes verticales *h*, antérieure et postérieure, adjacentes à la diagonale inclinée des bases; deux arêtes verticales *g* latérales, adjacentes à la diagonale horizontale des bases: quatre arêtes basales obtuses *d*, quatre arêtes basales aiguës *b*.

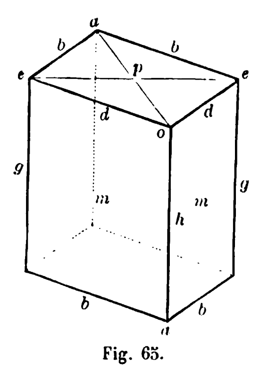


Fig. 65.

Les huit angles solides sont de trois espèces, savoir : quatre angles *e* adjacents aux arêtes *g* et opposés à la diagonale horizontale des bases; deux angles obtus *o* opposés l'un à l'autre, adjacents aux arêtes *h* et opposés à la diagonale inclinée des bases; deux angles aigus *a*, adjacents aux mêmes arêtes et opposés à la même diagonale.

Les modifications dont le prisme clinorhombique est suscep-

tible portent sur les angles (trois espèces) et sur les arêtes (quatre espèces).

1° Les modifications sur les angles *e*, tangentes ou parallèles à la diagonale inclinée, donneront lieu à des prismes nons terminés e^1 ou $e^{\frac{m}{n}}$. Ces faces du prisme peuvent remplacer, sous forme de biseau, les formes du prisme clinorhombique. Les arêtes *d*, *b*, *g*, qui concourent au sommet *e*, étant d'espèce différente, une modification non parallèle à la diagonale inclinée donne lieu à une seule face et par conséquent à un autre prisme clinorhombique non terminé [d^p b^q g^r].

2° Les modifications sur les angles *o*, tangentes ou parallèles à la diagonale horizontale de la base, donneront lieu à un couple de faces o^1 ou $o^{\frac{m}{n}}$. Si les trois arêtes *d*, *d*, *h* sont coupées à des distances différentes *p*, *q*, *r*, comme deux de ces arêtes sont de la même espèce, il en résultera sur chaque sommet *o* une couple de face et par conséquent un prisme clinorhombique non terminé [d^p d^q h^r].

3° Les modifications sur les angles *a* donnent lieu à des formes analogues aux précédentes. Les modifications symétriques qui auraient lieu simultanément sur les angles *o* et sur les angles *a* donneraient lieu à un dôme terminant le prisme clinorhombique. Si ces modifications avaient lieu simultanément sur les angles *e*, *o*, *a*, il en résulterait un octaèdre oblique à base rectangle.

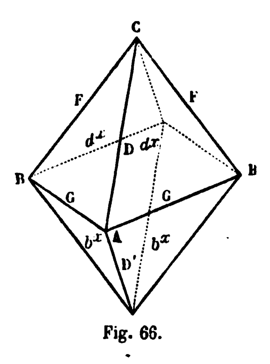


Fig. 66.

4° La modification tangente sur les arêtes *h* donne lieu à un couple de faces h^1. Les modifications inclinées sur *h* engendreront deux faces modifiant chacune de ces arêtes et donneront lieu, par conséquent, à des prismes clinorhombiques non terminés $h^{\frac{m}{n}}$.

5° Les modifications analogues sur g donneront lieu à un couple de faces g^1 ou à un autre prisme clinorhombique $g^{\frac{m}{n}}$.

Si les deux arêtes h et g étaient modifiées à la fois par des plans tangents, il en résulterait un prisme oblique à base rectangle, que l'on prend quelquefois comme forme primitive du système.

6° Les modifications tangentes ou inclinées sur les arêtes obtuses d donnent lieu à des prismes clinorhombiques d^1 ou $d^{\frac{m}{n}}$ inclinés par rapport au prisme primitif.

7° Modifications analogues sur les arêtes aiguës b.

Si les arêtes d et b étaient modifiées simultanément par des plans tangents ou quelconques, il en résulterait un octaèdre oblique à base rhombe $d^1\,b^1$, ou $d^x\,b^x$ (*fig.* 66).

Formes hémiédriques.— Dans ce système l'hémiédrie peut résulter de la suppression d'une des faces des couples, ou de deux faces des prismes clinorhombiques, ces derniers pouvant se réduire à deux faces parallèles ou à deux faces adjacentes; ce dernier genre d'hémiédrie porte le nom d'hémimorphisme. La combinaison de deux formes hémiédriques convenablement placées produit un cristal affecté d'hémiédrie non superposable. Il en est ainsi dans le sucre et dans l'acide tartrique.

Sixième système cristallin ou système anorthique (Dissymétrique). — La forme primitive de ce système est le prisme doublement oblique. La base est un parallélogramme obliquangle et l'axe du cristal est incliné sur la base.

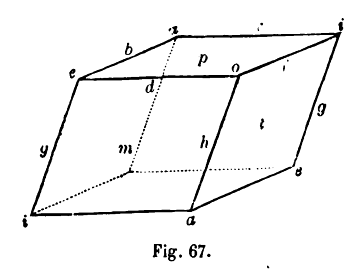


Fig. 67.

Ce prisme présente six faces qui sont de trois espèces différentes, chaque face, p, m, t, étant égale à sa parallèle.

Les huit angles solides sont pareillement de quatre espèces différentes a, e, i, o. Les douze arêtes b, c, d, f et g, h sont égales deux à deux et par conséquent de six espèces différentes.

Ces différents éléments étant dissymétriques, les modifications peuvent se produire isolément sur chaque espèce d'arête ou sur chaque espèce d'angles, et n'engendreront dans chaque cas que des couples de faces parallèles. Ces faces ne marchant que par couples, l'hémiédrie résultera de la suppression de l'une d'elles.

PRINCIPES DE THERMOCHIMIE

Toutes les réactions chimiques sont accompagnées de phénomènes thermiques : de la chaleur est dégagée ou absorbée dans les combinaisons ou dans les décompositions chimiques, par le jeu des affinités qui s'épuisent ou se reconstituent. Prenons le cas le plus simple. Deux éléments s'unissent directement pour engendrer une combinaison binaire. L'affinité de l'un pour l'autre s'est épuisée par le fait de leur union; en même temps on a constaté un dégagement de chaleur. Cette chaleur dégagée est en rapport avec la diminution subie par l'affinité, on peut même dire qu'elle en est la mesure. L'énergie chimique et la chaleur peuvent en effet se transformer l'une dans l'autre en vertu du principe de la conservation de la force, et lorsque l'affinité ou énergie chimique diminue ou disparaît par le fait d'une combinaison, elle reparaît *sous une forme dégradée*, comme énergie calorifique qui est dissipée au dehors.

Ainsi les deux éléments que nous avons considérés plus haut sont doués chacun d'une certaine somme d'énergie chimique. Une portion de cette énergie apparaît au dehors sous forme de chaleur par le fait de la combinaison : celle-ci conserve le reste. Cette chaleur dissipée par le fait des combinaisons représente le phlogistique des anciens chimistes. Ces derniers n'avaient considéré, dans la combustion, que le côté physique du phénomène, mais ils l'avaient bien saisi; quant au rôle de l'oxygène, ils l'avaient doublement méconnu. L'oxyde de zinc, disaient-ils, est du zinc déphlogistiqué, c'est-à-dire privé de son énergie chimique. L'oxyde de zinc, disons-nous, est du zinc plus de l'oxygène, *l'un et l'autre* élément ayant perdu quelque chose de son énergie chimique.

La chaleur dégagée dans une combinaison, ou plus généralement dans une réaction chimique, donne la mesure des affinités qui sont en jeu, ou, pour employer une expression moins vague, du travail

accompli par la force chimique. Dans cette mesure, il importe naturellement de tenir compte de l'état physique des corps réagissants et de celui des corps produits. Faites passer une étincelle électrique, si petite qu'elle soit, dans un volume considérable de gaz tonnant, de telle façon que la chaleur de l'étincelle puisse être négligée par rapport à celle dégagée par la réaction, cette dernière quantité de chaleur mesurera la somme du travail chimique accompli, à la condition que l'eau soit recueillie à l'état de vapeur et que le volume n'ait pas changé.

La quantité de chaleur équivalant à ce travail chimique est de $29^{cal},1$ pour 1^{gr} d'hydrogène qui se brûle, tandis que le chiffre que l'on donne ordinairement pour la chaleur de combustion de l'hydrogène et qui est $34^{cal},5$, comprend aussi les $5^{cal},4$ mises en liberté par la condensation de la vapeur d'eau à l'état liquide.

De même, la chaleur de combustion de 12^{gr} de carbone ($96^{cal},9$) ne représente pas l'énergie chimique transformée par le fait de la formation de 44^{gr} carbonique : il ne représente que la différence de la chaleur de combustion proprement dite et de la chaleur de volatilisation du carbone. Et nous verrons plus loin qu'on a pu apprécier ce dernier chiffre par un procédé indirect. Nous dirons donc, complétant la proposition ci-dessus énoncée, que la chaleur dégagée ou absorbée dans une réaction représente la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction.

Les combinaisons chimiques donnent lieu, en général, à un dégagement de chaleur, sauf certains cas exceptionnels sur lesquels nous reviendrons. Inversement les décompositions chimiques donnent lieu, avec la même restriction, à une absorption de chaleur. Celle-ci restitue aux éléments qui se séparent l'énergie qu'ils avaient perdue en se combinant et, dans le cas où ces éléments sont ramenés, par le fait de la décomposition, dans leur état initial, c'est-à-dire dans celui où ils étaient avant la combinaison, le principe de la conservation des forces exige et l'expérience démontre que la quantité de chaleur absorbée par la décomposition est exactement égale à la quantité de chaleur dégagée par la combinaison.

Il arrive souvent qu'une réaction chimique parcourt plusieurs phases avant d'aboutir à un état final. Si l'on chauffe du cuivre à l'air, on pourra, suivant le procédé opératoire, former du bioxyde ou du protoxyde, lequel par l'action prolongée de l'oxygène pourra être converti finalement en bioxyde. Dans le second cas l'oxydation s'est

accomplie en deux phases, mais pour un même poids de cuivre qui se convertit ainsi en bioxyde soit directement, soit en passant par la phase intermédiaire du protoxyde, la quantité de chaleur dégagée pendant l'oxydation est exactement la même. Il est à remarquer que dans les deux on part d'un terme identique, le métal cuivre pris dans le même état, pour aboutir à un terme identique, l'oxyde cuivrique obtenu dans le même état. Dans ces conditions la quantité de chaleur dégagée, ou en d'autres termes la quantité d'énergie dissipée est exactement la même et indépendante des transformations intermédiaires.

Ce principe de thermochimie, qui s'applique non seulement aux combinaisons, mais à toutes les réactions, offre une haute importance. Favre et Silbermann y ont appelé l'attention et M. Berthelot s'en est servi pour évaluer des quantités de chaleur qu'il eût été impossible de déterminer directement.

Il l'énonce en ces termes :

« Si un système de corps simples ou composés, pris dans des « conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou « chimiques, capables de l'amener à un nouvel état, sans donner « lieu à un nouvel effet mécanique extérieur au système, la quantité « de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements « dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système. « Elle est la même quelles que soient la nature et la suite des intermé- « diaires. »

Tel est le principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques. Quelques exemples en indiqueront le sens et la portée.

Le carbone forme deux composés avec l'oxygène. On connaît sa chaleur de combustion, lorsqu'il se transforme en acide carbonique ; on connaît aussi la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone. Quelle est la quantité qu'il dégagerait en se transformant en oxyde de carbone? En vertu du principe qui vient d'être énoncé, elle est égale évidemment à la différence de la chaleur de combustion totale du carbone et de la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone.

Chaleur de combustion du diamant ($C = 12$).	$97^c,0$
Chaleur de combustion de l'oxyde de carbone (CO). . .	$67^c,3$
Différence, chaleur de formation de CO.	$29^c,7$

La chaleur de formation de l'oxyde de carbone n'est donc que de 30^{cal} environ, ce qui veut dire qu'un atome de carbone ne dégage que 30^{cal} pour se combiner avec le premier atome d'oxygène, tandis qu'il dégage 67^{cal} environ en se combinant avec le second. Ce partage inégal est dû à la différence des états physiques : le diamant étant solide, le carbone affectant l'état gazeux dans l'oxyde de carbone et dans l'acide carbonique. Pour qu'il puisse prendre cet état, dans sa combinaison avec l'oxygène, il faut qu'il absorbe une quantité de chaleur qu'on peut évaluer, d'après les chiffres précédents, à 37^{cal} en nombres ronds. Si on pouvait lui fournir cette chaleur avant l'expérience, c'est-à-dire le réduire à l'état gazeux avant de le combiner avec l'oxygène, il est fort probable qu'il prendrait $67^{cal},3$ pour se combiner successivement avec chaque atome d'oxygène, sa combustion totale dégageant dans ce cas $135^{cal},6$. Il en est ainsi du cuivre et de l'étain, solides tous deux comme leurs oxydes. 1 atome d'étain, pour passer à l'état de protoxyde, dégage à très peu près la moitié de la quantité de chaleur qui est mise en liberté lorsqu'il se convertit en bioxyde.

Cet exemple montre à la fois l'influence de l'état physique sur les quantités de chaleur dégagées et le parti qu'on peut tirer du principe de l'équivalence calorifique des transformations successives, pour le calcul des quantités de chaleur mises en jeu dans la formation des termes intermédiaires.

En voici un autre exemple :

La synthèse de l'alcool par l'éthylène et l'acide sulfurique réalise un procédé d'hydratation :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4\langle{}^{H}_{H}} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^4\langle{}^{C^2H^5}_{H}} \quad \text{et} \quad SO^4\langle{}^{C^2H^5}_{H} + H^2O = SO^4\langle{}^{H}_{H} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5OH}.$$

En définitive, l'éthylène fixe les éléments d'eau pour se convertir en alcool. Quelle est la quantité de chaleur mise en liberté dans cette combinaison qui s'accomplit par voie indirecte? On peut l'évaluer en se fondant sur les considérations suivantes. L'alcool renferme tous les éléments combustibles de l'éthylène; il contient, en plus, les éléments de l'eau et en moins la chaleur qu'il a perdue en fixant ces éléments. Sa chaleur de combustion doit donc représenter la différence entre la chaleur de combustion de l'éthylène et la chaleur

d'hydratation de l'éthylène. De là le moyen d'évaluer cette dernière, car les chaleurs de combustion de l'éthylène et de l'alcool sont connues. Leur différence est positive ($+ 13^c$), ce qui prouve que l'hydratation de l'éthylène s'accomplit avec dégagement de chaleur Une différence négative eût indiqué une absorption de chaleur, par le fait de l'hydratation de l'éthylène.

Le résultat positif obtenu indique donc un dégagement de chaleur dans la réaction dont il s'agit, mais il ne doit pas être accepté sans examen. En effet, dans ce phénomène de l'hydratation de l'éthylène gazeux qui devient de l'alcool liquide, deux facteurs interviennent : savoir, l'action chimique qui dégage ou absorbe de la chaleur, et le phénomène physique de la liquéfaction de l'éthylène qui en dégage. Pour que le résultat acquis puisse donc être accepté, comme l'expression de la *tonalité thermique*[1] de la formation synthétique de l'alcool, il est nécessaire de prendre les corps sous le même état physique et de faire entrer en ligne de compte la chaleur de combustion de la vapeur d'alcool, la différence de chaleur de combustion de l'éthylène gazeux et de cette vapeur d'alcool, donnant la chaleur de formation de l'alcool en vapeur.

Telle est la méthode indirecte pour l'évaluation de la tonalité chimique d'une réaction donnée. Elle offre une haute importance et a permis à M. Berthelot de fixer les quantités de chaleur dégagée ou absorbée dans une foule de réactions. Elle est rigoureuse, à la condition que les corps réagissants et les produits de la réaction soient considérés dans l'état physique où l'on a déterminé les chaleurs de combustion. Elle est, de plus, indépendante des hypothèses que l'on peut faire sur la constitution des corps et ne peut servir à les contrôler. Ainsi, dans l'exemple précité, on ne peut déduire, de la constitution de l'alcool, des données thermiques relatives à sa formation, et les raisonnements qui ont fourni ces données ne prouvent nullement que l'alcool est plutôt de l'hydrate d'éthylène, $C^2H^4.H^2O$, que de l'hydrate d'éthyle, $C^2H^5.OH$.

Cette proposition est trop importante pour que nous ne cherchions pas à l'établir par d'autres exemples.

Nous admettons que le sulfate de zinc est simplement de l'a-

1. Cette expression est de M. Thomsen : elle signifie dégagement ou absorption de chaleur dans une réaction donnée ou mieux variation de l'énergie chimique des corps réagissants.

cide sulfurique dont l'hydrogène basique est remplacé par du zinc :

SO^4H^2	SO^4Zn
Acide sulfurique.	Sulfate de zinc.

Cette manière de voir n'est à proprement parler que l'expression d'un fait : dissolution du zinc dans l'acide sulfurique faible avec dégagement d'hydrogène ; elle exclut toute hypothèse que l'on peut faire sur la constitution de l'acide sulfurique. Elle s'accomplit avec dégagement de chaleur, et si l'on recueille cette chaleur dans un calorimètre, on trouvera, pour la formation d'une molécule de sulfate de zinc, un nombre de calories indiquant la chaleur dégagée par un atome de zinc se dissolvant dans l'acide sulfurique. Mais pendant longtemps, appliquant à ce sel l'hypothèse de Lavoisier, on l'avait envisagé comme renfermant tout formés les éléments de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde de zinc, et l'on interprétait le fait de la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique en disant : L'eau est décomposée, son oxygène se porte sur le zinc pour former de l'oxyde de zinc, et celui-ci s'unit à l'acide sulfurique anhydre pour former du sulfate de zinc. D'après cette hypothèse, la chaleur de formation du sulfate de zinc peut se déduire des données suivantes :

1° Combinaison du zinc avec l'oxygène.	$+ a^{cal}$
2° Combinaison de SO^3 avec ZnO	$+ b$
3° Hydratation du sulfate de zinc anhydre	$+ c$
4° Décomposition de l'eau	$- d$
5° Dissolution du sulfate de zinc hydraté dans l'eau.	$- e$

La chaleur de formation C du sulfate de zinc est donc représentée, conformément à cette hypothèse, par l'équation

$$C = a + b + c - d - e$$

dont le second membre exprime la somme algébrique des équivalents calorifiques mis en jeu dans la réaction, selon l'hypothèse indiquée ; mais le nombre de calories donné par cette équation sera tout à fait indépendant de cette hypothèse.

Les équivalents calorifiques dont il est question ici représentent les quantités de chaleur, exprimées en calories-kilogrammes, dégagées ou absorbées dans les réactions et rapportées à des quantités de

matière correspondant aux équivalents chimiques ou plutôt, selon la notation adoptée dans cet ouvrage, aux poids atomiques et aux poids moléculaires, exprimés en grammes. Ainsi, dans l'équation précédente, *a* représente le nombre de calories dégagées par la combinaison de 66 grammes de zinc (1 atome) avec 16 grammes d'oxygène (1 atome), et *c* représente le nombre de calories dégagées par la formation de (1 molécule) de sulfate de zinc $SO^4Zn + 7H^2O$, dissous.

Ce sont ces équivalents calorifiques qui entrent comme facteurs dans les considérations et dans les calculs relatifs à la tonalité thermique des réactions.

Cela dit, nous pouvons établir, par un autre exemple, que les données fournies par de tels calculs sont indépendantes des hypothèses que l'on peut faire sur la constitution des corps.

L'acide formique, chauffé avec de la potasse fondante ou porté à 250° en présence du noir de platine, se dédouble en acide carbonique et hydrogène. On pourrait donc admettre qu'il se forme par la combinaison des éléments de l'acide carbonique avec l'hydrogène :

$$CO^2 = H^2 + CH^2O^2.$$

D'un autre côté, M. Berthelot a fait la synthèse de l'acide formique en chauffant l'oxyde de carbone avec de la potasse. D'après cette réaction, l'acide formique se présente comme un produit d'hydratation de l'oxyde de carbone, bien qu'on ne réussisse pas à hydrater directement ce dernier corps :

$$CO + H^2O = CH^2O^2.$$

Or, si nous cherchons à calculer la chaleur de combustion de l'acide formique en prenant pour base l'une ou l'autre de ces hypothèses, le résultat sera le même.

En effet, si cet acide résulte de la combinaison de CO^2 avec H^2, sa chaleur de combustion A sera égale à la chaleur de combustion de H^2 que nous représenterons par $(H^2 + O)^c$, diminuée de la chaleur qui résulte de la fixation de H^2 sur CO^2. Or cette dernière peut se décomposer ainsi : CO^2 se scinde en $CO + O$ et H^2 se fixe sur $CO + O$. La chaleur de formation de l'acide formique est donc représentée dans ce cas par la chaleur de combinaison de l'oxyde de carbone avec

les éléments de l'eau, diminuée de la chaleur de combinaison de l'oxyde de carbone avec l'oxygène ; c'est-à-dire par

$$[CO + O + H^2]^c - [CO + O]^c ;$$

et puisqu'il faut retrancher ces deux quantités de la chaleur de formation de l'eau pour avoir la chaleur de combustion de l'acide formique, cette dernière devient

$$A = [H^2 + O]^c - [CO + O + H^2]^c + [CO + O]^c.$$

Supposons maintenant que l'acide formique résulte de l'hydratation de l'oxyde de carbone. Sa chaleur de combustion A sera représentée, dans ce cas, par la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone, diminuée de la chaleur qui résulte de la fixation de H^2O sur CO, c'est-à-dire de la chaleur de formation de l'acide formique. Or cette dernière peut se décomposer ainsi : L'eau se résout en ses éléments avec lesquels CO se combine. La chaleur de formation de l'acide formique est donc représentée dans ce cas par la chaleur de combinaison de l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau, diminuée de la chaleur de formation de l'eau, c'est-à-dire

$$[CO + O + H^2]^c - [H^2 + O]^c ;$$

et puisqu'il faut retrancher cette quantité de la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone pour avoir la chaleur de combustion de l'acide formique, cette dernière devient

$$A = [CO + O]^c - [CO + O + H^2]^c + [H^2 + O]^c,$$

expression identique avec la première.

La méthode que l'on vient d'exposer est applicable au calcul des quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions chimiques les plus diverses, combinaisons ou décompositions. Les résultats obtenus sont positifs ou négatifs et expriment des nombres de calories absorbées ou dégagées.

En général les réactions thermopositives s'accomplissent directement, sans le secours d'une énergie extérieure et, jusqu'à un certain point, elles peuvent être prévues d'avance, lorsque le calcul indique une déperdition de chaleur ou une perte d'énergie, par le fait de ces réactions. Inversement les réactions thermonégatives ne peuvent s'accomplir qu'avec le secours d'une énergie extérieure : il faut qu'un certain travail soit dépensé au préalable, pour mettre les corps

en état de réagir. Ceci touche à la proposition la plus générale de la thermochimie, proposition qui serait fondamentale si elle était démontrée rigoureusement, à savoir que les réactions chimiques s'accomplissent généralement dans le sens du plus grand dégagement de chaleur, ou, en d'autres termes, que les corps qui se produisent avec le plus grand dégagement de chaleur tendent à se former de préférence. M. Thomsen a énoncé ce principe dès 1853. M. Berthelot l'a adopté, en faisant les restrictions nécessaires pour en permettre l'application dans un certain nombre de cas.

Nous allons préciser, par quelques exemples, le sens des propositions qui viennent d'être énoncées.

1° L'oxygène et l'hydrogène s'unissent *directement* avec un très grand dégagement de chaleur qui est égal pour 1 gramme d'hydrogène brûlé à 34 calories-kilogrammes. Il est à remarquer que cette combinaison ne s'effectue pas à la température ordinaire, même sous l'influence de la plus vive lumière. Pour qu'elle s'accomplisse il faut qu'une petite quantité du mélange tonnant soit portée à une haute température, soit par l'action directe de la chaleur, soit par le passage d'une étincelle électrique; ici le secours d'une énergie extérieure est nécessaire pour mettre une portion, d'ailleurs aussi petite que l'on voudra, des éléments en état de réagir, cette réaction se propageant alors dans toute la masse, de telle sorte que la chaleur primitivement empruntée pour la mise en train peut être négligée par rapport à celle qui est dégagée par la combinaison.

2° L'iode et l'hydrogène ne s'unissent point directement à la température ordinaire, et pour que cette union s'effectue partiellement il est nécessaire de faire passer une série d'étincelles électriques ou mieux cette sorte de décharge obscure qu'on nomme l'effluve électrique dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode. Ici l'énergie extérieure est empruntée pour l'accomplissement de la réaction elle-même : elle a besoin de venir au secours de l'action chimique pendant toute la durée de celle-ci; car elle se transforme partiellement en énergie chimique. En effet, la combinaison de l'iode avec l'hydrogène s'accomplit avec absorption de chaleur : 127 grammes d'iode, qui représentent un atome, en s'unissant avec un gramme d'hydrogène, qui représente un atome, absorbant, d'après M. Thomsen, $6^{cal},07$ pour former 128 grammes, c'est-à-dire une molécule d'acide iodhydrique gazeux. Mais cette absorption de chaleur n'est pas, précisément, le résultat de la *combinaison* des atomes d'iode

avec les atomes d'hydrogène, et il est nécessaire d'analyser de plus près la réaction chimique, pour comprendre le sens et la portée du phénomène thermique.

En effet, il ne s'agit pas ici d'un pur phénomène de combinaison; car ce ne sont pas les atomes isolés de l'iode et de l'hydrogène qui se combinent, mais bien les molécules formées de deux atomes qui se dédoublent pour former deux molécules d'acide iodhydrique. La combinaison des atomes d'iode et d'hydrogène est donc précédée du dédoublement, c'est-à-dire de la décomposition de leurs molécules, et l'effet thermique final n'est que la différence des quantités de chaleur mises en jeu dans ces deux phénomènes :

$$2[H + I]^c - [I + I]^c - [H + H]^c = -6^c,04.$$

Comme dans beaucoup d'autres cas, la réaction dont il s'agit est incomplète, c'est-à-dire qu'elle ne s'accomplit que sur une partie de la masse des corps qui sont en présence. Elle est limitée par l'action inverse; en effet, par l'action d'une température élevée ou d'un flux d'étincelles, l'acide iodhydrique se décompose et les molécules d'iode et d'hydrogène se reconstituent. Ici la décomposition est concomitante d'une combinaison et l'effet thermique final est la différence, positive cette fois, des deux réactions :

$$[H + H]^c + [I + I]^c - 2[H + I]^c = 6^c,04$$

A proprement parler il s'agit ici d'un échange d'éléments ou d'une double décomposition et dans un grand nombre de phénomènes de ce genre les réactions peuvent s'accomplir suivant les conditions, dans un sens ou dans un autre, une action déterminée étant limitée par l'action inverse. N'est-il pas évident dès lors que les deux effets thermiques sont eux-mêmes inverses l'un de l'autre, car on doit recueillir dans une réaction autant de chaleur qu'on en fournit dans l'autre? Si l'une est thermopositive, l'inverse est nécessairement thermonégative.

3° L'acétylène se forme directement dans l'arc électrique, comme l'a montré M. Berthelot, par l'union de l'hydrogène avec le carbone incandescent. Cette réaction synthétique donne lieu à une notable absorption de chaleur qu'on peut évaluer, d'après la méthode indirecte mentionnée plus haut, en comparant la chaleur de combustion de l'acétylène C^2H^2 à la chaleur de combustion de ces éléments $C^2 + H^2$. Cette absorption de chaleur atteindrait 46^{cal} d'après M. Berthelot. Ainsi, une énergie extérieure qui est fournie sous forme de chaleur

ou d'électricité, est emmaganisée sous forme d'énergie chimique dans l'acétylène. Doit-on interpréter ce résultat en disant que, dans ce cas, une combinaison directe s'accomplit avec absorption de chaleur, contrairement à la règle générale? En aucune façon. Tout porte à croire que cette chaleur est dépensée pour mettre les atomes de carbone en état de réagir sur ceux de l'hydrogène, pour les faire sortir de l'état de passivité où ils se trouvent aux températures ordinaires. Ils en sortent à la haute température de l'arc électrique, peut-être par le fait d'une désagrégation de molécules complexes, plus vraisemblablement par l'effet d'une volatilisation en rapport avec le transport du charbon d'une électrode à l'autre. En tout cas on voit qu'ici encore le phénomène est complexe et qu'il faut dégager l'action chimique proprement dite des circonstances physiques qui la déterminent et l'accompagnent, la tonalité thermique de la réaction n'étant qu'une résultante d'effets complexes.

4° On a établi plus haut que la combinaison de l'iode avec l'hydrogène devait être envisagée comme résultant d'un échange d'atomes d'une double décomposition. Ces réactions sont les plus fréquentes de la chimie et, généralement, elles s'accomplissent dans le sens du plus grand dégagement de chaleur. Ainsi, le chlorure d'argent est décomposé par l'acide iodhydrique avec formation d'iodure d'argent et d'acide chlorhydrique, la réaction s'accomplissant en présence de l'eau avec dégagement de chaleur. Cette réaction peut être prévue d'après les chaleurs de formation des composés qui sont en présence. Celle du chlorure d'argent est de $34^{cal},8$, celle de l'acide iodhydrique supposé dissous est de 14^{cal} environ, total $48^{cal},8$. D'autre part, la chaleur de l'iodure d'argent est de $18^{cal},6$, celle de l'acide chlorhydrique, supposé dissous, est de 40^{cal} environ; total $58^{cal},6$. Nous avons donc en présence deux corps, le chlorure d'argent et l'acide iodhydrique, dont les équivalents calorifiques représentent une somme de $48^{cal},8$, et qui peuvent donner naissance, par un échange d'éléments, à deux nouveaux composés, dont les équivalents calorifiques représentent une somme de $58^{cal},6$. La différence entre ces deux sommes, c'est-à-dire $9^{cal},8$, représente la chaleur que la double décomposition peut mettre en liberté. Et c'est cet excès de chaleur, donné par l'expression

$$C = [Ag + I]^c + [H + Cl + aq] - [Ag + Cl]^c - [H + I + aq]^c,$$

qui détermine le sens de la réaction.

L'eau intervient dans le phénomène, et par conséquent dans le calcul des équivalents calorifiques, des acides chlorhydrique et iodhydrique. Si l'on prenait ces derniers à l'état gazeux, leurs équivalents calorifiques respectifs seraient de $+22^c$ (Thomsen) et $-6^c,04$, et l'on voit que le sens de la réaction ne serait pas changé, la formation de l'iodure d'argent et du gaz chlorhydrique donnant toujours lieu à un dégagement de chaleur.

5° Il s'en faut pourtant que les phénomènes de double décomposition s'accomplissent toujours comme le précédent dans le sens du plus grand dégagement de chaleur, surtout lorsque les réactions se passent au sein de l'eau. Ce corps exerce, en effet, sur une foule de composés chimiques, acides, bases, sels, une action complexe et dont il faut tenir compte dans chaque cas particulier ; car elle donne lieu à des effets sensibles au thermomètre et de nature à modifier la valeur, sinon à changer le signe de la tonalité thermique de la réaction elle-même.

D'abord l'eau se combine avec une foule d'acides, de bases, de sels, anhydres, avec dégagement de chaleur, de façon à former des hydrates dont quelques-uns peuvent être obtenus à l'état solide, dont d'autres n'existent qu'à l'état de dissolution, leur formation et leur existence étant précisément accusées par le thermomètre. On sait que l'hydrate de potassium, par exemple, KOH, se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur. Ces solutions renferment, d'après M. Berthelot, divers hydrates dont la formation a lieu graduellement à mesure qu'on ajoute de l'eau et donne naissance, pour chaque nouvel hydrate formé, à un dégagement de chaleur, ce dernier ne devenant insensible qu'à partir de l'hydrate $KOH + 7H^2O$.

Dans d'autres cas, l'eau agit simplement comme dissolvant. Les corps se font liquides, s'ils ne l'étaient pas déjà, et se diffusent ensuite dans le dissolvant. Ce sont là des effets physiques qui donnent lieu à des effets thermiques variables suivant l'état d'agrégation du corps qui se dissout. S'agit-il d'un corps solide, d'un sel par exemple pourvu de son eau de cristallisation et incapable d'en fixer une nouvelle quantité, celui-là se fera simplement liquide en se dissolvant ; il absorbera donc la chaleur de liquéfaction ; en second lieu ses molécules se diffuseront dans l'eau et ce travail donnera lieu à une nouvelle absorption de chaleur. A cet effet physique vient quelquefois s'ajouter un autre qui est de nature à le contrarier : le mélange des solutions donne quelquefois lieu à une contraction qui dégage de la chaleur.

Nous savons peu de chose sur la vraie constitution moléculaire des corps solides et les formules relativement simples par lesquelles nous représentons la constitution moléculaire des sels cristallisés, par exemple, pourraient fort bien ne pas représenter les molécules élémentaires d'un cristal qui se dissout dans l'eau.

Ces molécules cristallines élémentaires sont vraisemblablement formées par des agrégations de molécules chimiques, agrégations que l'eau défait en les dissolvant. Ceci paraît résulter des travaux de MM. Favre et Valson[1] qui ont appelé ***dissociation cristalline*** cette décomposition progressive des édifices cristallins par l'eau : elle donne lieu à une absorption de chaleur.

Ce n'est pas tout : l'eau, qui peut se combiner avec les acides et les bases, peut provoquer la décomposition de certains sels en leur enlevant une partie de l'acide ou de la base. Les sels formés par l'union des acides forts avec les bases fortes sont générablement stables en présence de l'eau; le thermomètre n'accuse aucune décomposition lorsqu'on ajoute à leurs solutions une grande quantité d'eau; il en est ainsi pour les sulfates neutres, les nitrates et les chlorures alcalins. Le contraire a lieu lorsque l'acide est faible; dans ce cas, l'eau peut lui enlever une portion de la base. Ainsi les carbonates neutres et les sulfures neutres alcalins sont décomposés par l'eau, et cette décomposition est accusée par le thermomètre. Ajoutez de l'eau à du sulfure neutre de sodium, il se formera du sulfhydrate et de la soude caustique qui resteront en présence au milieu d'une grande masse d'eau sans réagir l'un sur l'autre :

$$Na^2S + H^2O = NaSH + NaOH.$$

Ainsi dans la solution de sels formée par l'union d'équivalents égaux de base et d'acide, ces derniers peuvent exister en partie dans la liqueur à l'état de liberté. Certains sels acides sont de même décomposés par l'eau; celle-ci peut même enlever de l'acide sulfurique au sulfate acide de potassium, lorsqu'on l'ajoute en grande quantité à la solution de ce sel; mais cette action est limitée, car le sulfate de potassium qui se forme, donne de la stabilité au sulfate acide. Dans beaucoup de cas semblables, un excès de base ou d'acide rendra plus stable l'union des éléments du sel, un excès d'eau la

1. *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1144; t. LXXIV, p. 1016 et 1065; t. LXXV, p. 798, 925, 1000 et 1071.

rendra moins complète, lorsqu'il s'agit de sels dont la formation est accompagnée d'un faible dégagement de chaleur. Nous dirons donc que l'addition de l'eau à la solution d'un sel pourra provoquer diverses réactions suivant la nature de l'acide, qui sera fort ou faible, monobasique ou polybasique. A un sel renfermant normalement plusieurs équivalents de base, l'eau enlèvera plus facilement une certaine portion de la base, par la raison que les affinités qui unissent les différents équivalents de cette base à l'acide polybasique sont loin d'être égales ; cette inégalité est accusée, en effet, par un moindre dégagement de chaleur lors de la saturation des dernières affinités.

L'action décomposante que l'eau exerce sur certains sels et qui varie suivant la nature du sel et la proportion d'eau, atteint une limite, dans chaque cas, de telle sorte qu'il s'établit un état d'équilibre entre le sel non décomposé, ses éléments, acide et base, et l'eau elle-même. Or il est à remarquer que cet état d'équilibre ne correspond pas toujours au maximum de chaleur dégagée, mais peut se produire soit avec *dégagement*, soit avec *absorption* de chaleur, selon le mode d'union primitif des corps en présence. Ici l'intervention de l'eau rend incertain le principe du plus grand dégagement de chaleur que nous avons énoncé plus haut.

6° Il en est de même lorsqu'il s'agit de l'action des acides sur les sels, ou de l'action réciproque de ces derniers, dans leurs solutions aqueuses. Le thermomètre peut donner des indications utiles sur ce sujet qui a trait à la constitution des mélanges salins.

Dans un tel mélange les acides forts prennent, en général, les bases fortes et laissent les bases faibles aux acides faibles. Or la force des acides et des bases est mesurée par leur chaleur de neutralisation et par leur stabilité en présence de l'eau. Dans le cas où les corps en présence sont à peu près d'égale force, il s'établit un partage, fait sur lequel Berthollet a tant insisté autrefois. Connaissant les chaleurs de neutralisation, on pourra donc prévoir la formation de certains sels par voie de double décomposition, car ceux-là se formeront de préférence qui donneront lieu au plus grand dégagement de chaleur, la chaleur qui devient libre correspondant à la différence des chaleurs de neutralisation. Mais ici, comme dans le cas précédent, l'intervention de l'eau peut, sinon intervertir le sens de la réaction, du moins troubler le phénomène thermique qui l'accompagne, de telle sorte qu'une réaction prévue comme thermo-positive, devienne en réalité thermo-négative par le fait de l'action secondaire de l'eau.

Et nous savons que cette dernière agit non seulement comme dissolvant et diluant, mais encore qu'elle peut exercer une action chimique, soit en hydratant les combinaisons, soit en les décomposant. Pour établir par un seul exemple cette action perturbatrice de l'eau, nous rappellerons que l'acide cyanhydrique décompose une solution de chlorure de mercure, avec formation de cyanure de mercure, tandis que le gaz chlorhydrique, par une action inverse, décompose le cyanure de mercure sec, en mettant l'acide cyanhydrique en liberté. Le gaz chlorhydrique est doué en effet d'une énergie plus grande que l'acide chlorhydrique dissous, ce dernier ayant dégagé de la chaleur en s'unissant à l'eau. De fait il faut considérer que ces deux actions inverses ne s'accomplissent pas dans les mêmes conditions physiques et que l'hydratation de l'acide chlorhydrique a modifié le sens de la décomposition. Voici, d'un autre côté, l'acide tartrique sec qui décompose l'acétate de sodium sec avec dégagement de chaleur. Prenons maintenant les deux corps dissous dans une grande quantité d'eau et mêlons les solutions, le thermomètre accusera cette fois une absorption de chaleur. Et pourtant il y a eu phénomène chimique, car il y a eu partage. M. Berthelot admet que dans des cas de ce genre les absorptions sont dues à des phénomènes *physiques* de solution et que le sens de la réaction est déterminé par le signe de l'action chimique thermo-positive, qui s'accomplit en dehors de la présence de l'eau. Il a posé à cet égard une théorie simple dans son principe, mais délicate dans son application et qu'il résume ainsi [1] :

« La statique des dissolutions salines est réglée par la chaleur dé-« gagée dans les réactions entre les sels et les acides *isolés du dis-« solvant,* mais pris avec l'état réel de combinaison chimique dé-« finie, sous lequel chacun d'eux séparément existerait au sein du « même dissolvant ; les acides et les sels étant comparés d'ailleurs « dans des états physiques semblables. »

A ces restrictions il faut en ajouter d'autres. Mêlons deux solutions de sels capables de donner lieu à un échange d'éléments, ces derniers étant à peu près d'égale force et le tout demeurant dissous dans l'eau. Il y aura partage : la solution renfermera quatre sels et le thermomètre accusera un certain effet thermique. Ainsi, dans l'exemple connu du sulfate de cuivre et du chlorure de sodium, la liqueur

1. *Ann. de Chim. et de Phys.* [4], t. XXX, p. 515.

renfermera après le mélange, indépendamment de ces deux sels, du sulfate de sodium et du chlorure de cuivre.

Que l'on mêle maintenant des solutions de ces deux derniers sels, le même partage s'accomplira : la solution renfermera de nouveau les quatre sels et le thermomètre accusera nécessairement un effet thermique inverse. L'une des deux réactions sera donc nécessairement thermonégative.

Enfin il faut considérer le cas où de certaines combinaisons se dissocient spontanément, avec absorption de chaleur.

Les restrictions et les exceptions que nous venons de mentionner sont de nature à jeter quelque incertitude sur le principe général de thermochimie qui est en discussion, à savoir que les actions chimiques marchent dans le sens du plus grand dégagement de chaleur. Dans l'état actuel de la science ce principe ne peut être accepté qu'avec réserve. Ce qui est certain, c'est que la chaleur produite ou absorbée dans les réactions chimiques correspond à une perte ou à un gain d'énergie chimique, qu'elle en donne la mesure, et que nous pouvons mettre en équation non seulement les quantités équivalentes de matière qui entrent et qui sortent d'une réaction donnée, ce que nous appelons les équivalents chimiques, mais encore les équivalents calorifiques de ces quantités de matière. Dans une telle équation le premier membre représentera la somme des équivalents calorifiques des corps réagissants, le second membre la somme des équivalents calorifiques des corps formés dans les réactions, *plus* ou *moins* une certaine quantité de chaleur; une portion de la chaleur disponible pourra d'ailleurs apparaître sous formée d'électricité.

Ce principe a été énoncé par M. Thomsen dès 1853 en ces termes :

« La grandeur de la tonalité thermique d'une combinaison est « donnée par la différence algébrique entre la somme des équivalents « thermodynamiques des éléments et l'équivalent thermodynamique « du composé.

« Soient C la tonalité thermique, a, b, c, les équivalents thermo- « dynamiques des éléments, A l'équivalent thermodynamique du « composé, on a

$$a + b + c \ldots\ldots - A = C.$$

« S'agit-il de la réaction inverse ou de la décomposition, on aura « évidemment

$$A - (a + b + c + \ldots\ldots) = - C.$$

« Si la somme des équivalents thermodynamiques des éléments est « supérieure à l'équivalent thermodynamique du composé, la com- « binaison s'effectue avec dégagement de chaleur; dans le cas « contraire il y a absorption de chaleur. »

Instruments et méthodes calorimétriques. — Nous croyons devoir compléter l'exposé qui précède par une courte description des instruments et des méthodes calorimétriques. Les calorimètres qui ont servi aux recherches de Fabre et Silbermann ont été remplacés, dans ces derniers temps, par les instruments plus parfaits, que l'on doit à M. Bunsen et à M. Berthelot.

Calorimètre à mercure de Fabre et Silbermann. — Cet instrument représente un thermomètre à mercure à gros réservoir, dans lequel pénètrent des moufles ou chambres de réactions destinées à recevoir les substances qui doivent réagir. La chaleur développée par la

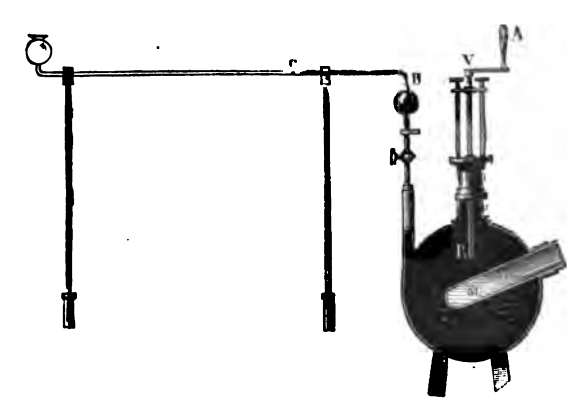


Fig. 68.

réaction est absorbée par le mercure qu'elle dilate et produit ainsi un déplacement de la colonne mercurielle dans la tige recourbée du thermomètre. En raison de la capacité du réservoir, par rapport à celle de la tige, ce déplacement est relativement considérable, ce qui rend l'instrument très sensible. En voici la description : R est le réservoir calorimétrique. Il est en fonte, présente la forme d'une sphère et reçoit une ou un plus grand nombre de moufles M qui y pénètrent. Le réservoir sphérique peut contenir de 7 à 20 litres de mercure, suivant le nombre de moufles qui y sont disposés.

Le réservoir calorimétrique est contenu dans une boîte en bois qui

laisse passer l'orifice des moufles M, la tige thermométrique B et l'extrémité d'un piston plongeur V qui sert à chasser le mercure dans le tube, de façon à faire arriver, au commencement de chaque opération, le sommet de la colonne au niveau des premières divisions de la règle divisée. L'intervalle entre la boite et le réservoir est rempli de duvet de cygne.

Le tube thermométrique recourbé à angle droit CB n'est pas directement soudé au réservoir en fonte. Il en est séparé par une boule en verre qui est montée sur un ajutage portant un robinet. La boule est remplie de mercure, disposition qui empêche la rentrée de l'air dans le calorimètre après une forte contraction. Elle est protégée par une enveloppe mauvaise conductrice.

La boule de fonte repose sur des tourillons qui permettent de la faire basculer lorsqu'on veut introduire le mercure.

Pour cela on fait communiquer la boule avec une machine pneumatique, par l'intermédiaire d'un robinet R, pendant qu'un autre robinet R′ livre passage au mercure qui arrive par un tube effilé, le robinet *r* étant d'ailleurs fermé.

Les substances sur lesquelles on expérimente sont contenues dans des tubes en verre mince que l'on plonge dans le mercure contenu dans les tubes.

La règle divisée porte une échelle en millimètres et fractions; pour chaque instrument il est nécessaire de déterminer, par une expérience, le nombre de millimètres dont s'avance dans le tube la colonne mercurielle pour une dilatation correspondant à une calorie cédée au réservoir.

A cet effet on communique à ce dernier une quantité déterminée de chaleur en plongeant dans le mercure du moufle un corps chaud dont on connaît exactement le poids, la capacité calorifique et la température. La marche de la colone mercurielle donnera la poussée correspondant à la quantité de chaleur communiquée, d'où il est facile de déduire la valeur de la calorie.

Calorimètre à combustions vives de Favre et Silbermann. — Ce calorimètre est fondé sur le principe de la méthode des mélanges. Un vase cylindrique en cuivre mince doré ou en platine est disposé au centre de l'appareil et sert à brûler un corps solide, liquide ou gazeux. La chaleur produite par cette combustion se communique à l'eau d'un calorimètre qui entoure la chambre à combustion et qui est protégé par deux enveloppes isolantes, l'une en peau de cygne

remplissant un vase annulaire disposé autour du calorimètre, l'autre formée par de l'eau contenue dans un second vase annulaire qui entoure le précédent.

Le gaz oxygène destiné à entretenir la combustion pénètre dans la chambre par un tube qui en traverse le couvercle, et les produits

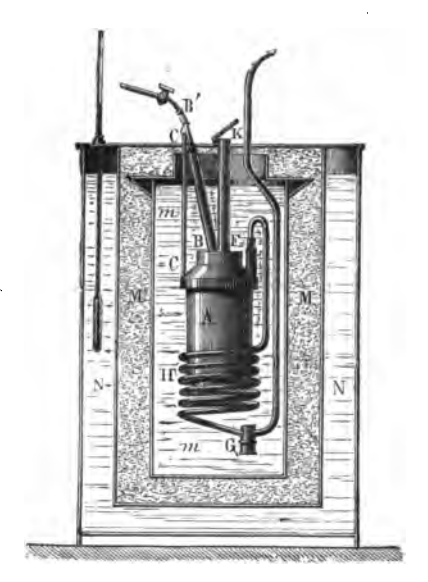


Fig. 69.

de la combustion circulent dans un serpentin qui entoure le vase à combustion et plonge dans l'eau du calorimètre.

Calorimètre à glace de Bunsen. — M. Bunsen a modifié fort heureusement l'ancien calorimètre à glace de Lavoisier en mettant à profit la différence de densité de l'eau et de la glace. Son appareil, construit en verre, se compose d'un réservoir à glace B dans lequel plonge un tube-laboratoire et dont la partie inférieure est soudée à un tube qui se recourbe en U. L'extrémité supérieure de ce dernier s'adapte à une douille en fer D, sorte de petite cuve à mercure qui est traversée par un bouchon. Celui-ci livre passage à un tube qui fait suite au tube en U, lequel, ainsi que le tube recourbé S, est rempli de mercure. La partie supérieure du réservoir est remplie d'eau bouillie. On détermine la congélation de celle-ci autour du tube A en faisant circuler dans ce dernier, pendant un temps assez long, de l'alcool refroidi à — 20°. L'opération est terminée

lorsque le cylindre de glace a partout une épaisseur de 6 à 10 millimètres. L'appareil est ensuite introduit dans un vase de verre contenant de la neige fondante, la congélation s'arrête alors et la colonne mercurielle se fixe à une division du tube gradué. On peut à ce moment procéder aux mesures calorimétriques en introduisant rapidement dans le tube-laboratoire les corps qui doivent réagir. La chaleur développée fera fondre une certaine quantité de glace autour de A et provoquera une contraction qui sera marquée par le retrait de la colonne mercurielle. On détermine la valeur de la calorie, c'est-

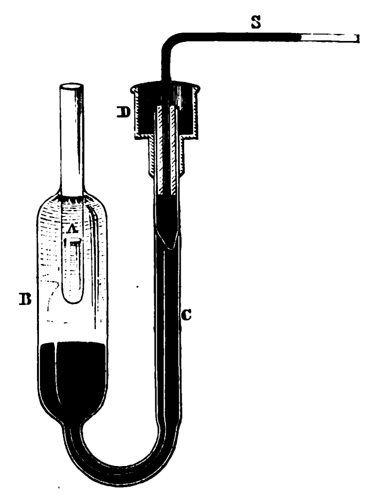


Fig. 70.

à-dire le nombre de divisions correspondant à une calorie consommée pour la fusion de la glace, en introduisant dans le tube A un certain poids de platine chauffé à T° et en notant le nombre de divisions indiquant le retrait du mercure. La chaleur spécifique de platine étant connue, il est très facile de calculer le poids d'eau à T° qui aurait produit le même retrait, et par conséquent le nombre de divisions qui correspond au retrait qu'occasionnerait ou 1 kilogr. ou 1 gr. d'eau en passant de T° à 0°. Soit n le nombre de divisions dont la colonne mercurielle a rétrogradé, dans une expérience donnée ; il suffira, pour reconnaître le nombre de calories cédées au calorimètre, de diviser n par la valeur connue de la calorie en divisions de l'instrument.

Calorimètre de M. de Than. — M. C. de Than[1] a disposé récemment le calorimètre à glace de Bunsen pour le faire servir aux combustions vives, notamment à la détermination de la chaleur de combustion de l'hydrogène. Ne pouvant décrire ici l'instrument, nous nous bornons à indiquer le principe de la méthode. Une quantité exactement mesurée de gaz tonnant est brûlée dans un espace clos, le tube-laboratoire du calorimètre de Bunsen. La quantité de glace fondue, et par conséquent la chaleur produite, est déterminée par le poids de la quantité de mercure qui est rentrée dans le calorimètre par le tube ascendant. L'extrémité de ce dernier entièrement rempli de mercure était recourbée et se terminait par une pointe qui plongeait dans un petit vase contenant du mercure et placé intérieurement. La diminution de poids de ce vase, indiquant la quantité de mercure qui était rentrée. Pour mettre le calorimètre à l'abri de certaines causes d'erreur, notamment de celle qui résulte de l'emploi de neige impure, cet instrument était emboîté en quelque sorte dans un autre calorimètre à glace de plus grande dimension, de telle sorte que la glace du calorimètre proprement dit était pour ainsi dire protégée par deux enceintes extérieures et strictement maintenue à 0°.

Appareils calorimétriques de M. Berthelot. — MM. Andrews, Thomsen et Berthelot ont préféré, dans leurs recherches calorimétriques, l'emploi du calorimètre à eau. La forme de cet instrument a été un peu modifiée par ces savants. Voici la disposition adoptée par M. Berthelot[2].

Le calorimètre proprement dit, d'une capacité de 600 à 2000 centimètres cubes, est en platine mince et possède un couvercle percé de trous. Un agitateur hélicoïdal, fonctionnant par un mouvement de rotation d'environ 30°, permet de mélanger rapidement les substances : si celles-ci ne peuvent être mises en contact avec l'eau, on effectue la réaction dans de petits vases de platine, de forme diverse, plongés dans le calorimètre. Celui-ci repose sur 3 pointes de liège et est placé dans l'axe d'un vase en cuivre rouge très mince, plaqué intérieurement d'argent poli et qui forme une première enceinte destinée à empêcher le rayonnement. Ce vase en cuivre, porté lui-même par 3 rondelles de liège, est placé au centre d'un cylindre en fer-blanc à doubles parois et à double fond. Un espace annulaire entre le vase en

1. *Annalen der Physik u. Chemie*, 1881, neue Folge; t. XIII, p. 89.
2 *Ann. de Chim. et de Phys.* [4], t. XXX, p. 109; t. V, p. 8; t. X, p. 443 et 447; t. XII, p. 550.

cuivre et le cylindre de fer-blanc forme une seconde enceinte, laquelle est séparée de l'air ambiant par une couche d'eau comprise entre les parois du cylindre. Cette troisième enceinte peut admettre de 10 à 40 litres d'eau. Le cylindre est clos par un couvercle en carton revêtu d'étain et percé de trous convenables. Un agitateur circulaire permet de remuer de temps en temps l'eau de l'enceinte dont on vient de parler. Une chemise en feutre épais recouvre extérieurement ce cylindre.

Le thermomètre calorimétrique doit donner le 200me de degré.

La plupart des réactions s'effectuent par le mélange de deux li-

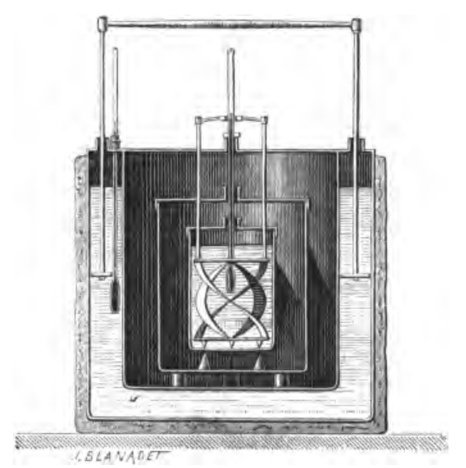


Fig. 71.

quides dont l'un est dissous dans l'eau même du calorimètre et dont l'autre est placé à côté, dans une fiole entourée d'une enceinte argentée. La température de ce dernier liquide doit être extrêmement voisine de celle de l'eau du calorimètre. Pour faire le mélange on saisit la fiole avec une pince en bois et on la vide directement et sans entonnoir. On mêle ensuite au moyen de l'agitateur et on fait la lecture. L'influence du refroidissement nécessite des corrections qui sont négligables lorsque l'opération ne dure que deux minutes et que la différence de température, avant et après l'opération, ne dépasse pas 2 degrés.

Pour mesurer la chaleur dégagée dans les réactions chimiques qui ne peuvent s'accomplir au sein de l'eau du calorimètre, M. Berthelot

plonge dans ce dernier un petit vase servant de laboratoire, muni d'un serpentin qui aboutit à un récipient muni d'un tube de dégagement. Le tout est en platine.

ÉLÉMENTS D'ÉLECTRO-CHIMIE

Les réactions chimiques ne provoquent pas seulement des phénomènes thermiques, elles donnent lieu aussi à un dégagement d'électricité; de fait, les forces électromotrices, qui sont en jeu et dont on peut mesurer le travail dans les piles, tirent leur origine des réactions chimiques qui s'y accomplissent. Inversement le passage de l'électricité dans des corps capables d'éprouver des réactions chimiques, peut déterminer ces réactions. L'ensemble de ces phénomènes constitue l'électro-chimie.

Lorsque le zinc se dissout dans l'acide sulfurique, le liquide s'échauffe, comme on sait; il prend en même temps l'électricité positive tandis que le métal prend l'électricité négative. Ni l'une ni l'autre ne deviennent sensibles, dans les conditions ordinaires où s'effectue cette expérience; l'électricité neutre se reconstitue en quelque sorte sur place. Mais lorsque, la lame de zinc étant isolée dans le liquide, on plonge en même temps dans celui-ci une lame de platine ou de toute autre substance conductrice non attaquable et qu'on relie les deux lames par le moyen d'un fil métallique, un courant électrique s'établit. Selon une convention qu'il est utile de rappeler ici, il marche dans le fil de la lame inaltérable à la lame de zinc, et dans le liquide, c'est-à-dire dans le couple, de la lame de zinc à la lame inaltérable : celle-ci formant le pôle positif, l'autre le pôle négatif.

On le voit, le travail chimique qui a provoqué une déperdition de chaleur a donné lieu aussi à un dégagement d'électricité. Il en est ainsi dans une foule d'autres réactions : l'énergie chimique est la source de l'énergie électrique et le dégagement de chaleur qui donne la mesure de la première est aussi proportionnel à la seconde. Ainsi l'union des acides avec les hydrates alcalins, provoque un dégagement d'électricité, le corps jouant le rôle de base prend l'électricité négative et celui qui joue le rôle d'acide l'électricité positive. MM. Marié-Davy et Troost ont déterminé la force électromotrice développée dans de sem-

blables réactions et ont reconnu que les nombres qui mesurent cette dernière sont proportionnels à ceux obtenus par Favre et Silbermann pour les quantités de chaleur dégagées par l'union des bases et des acides [1] pris en quantités équivalentes ; or les forces électromotrices des courants sont proportionnelles à leur énergie si l'on considère des quantités électriques égales, ce qui est ici le cas.

Inversement, lorsqu'un corps composé subit une décomposition chimique, le corps jouant le rôle de base prend l'électricité négative et celui qui joue le rôle d'acide l'électricité positive.

Nous dirons donc d'une façon générale que le travail moléculaire qui correspond à diverses réactions chimiques équivalentes développe des forces électromotrices proportionnelles aux quantités de chaleur mises en jeu dans ces réactions.

Si nous considérons, en second lieu, les effets de l'électricité sur les réactions chimiques, nous aurons à distinguer l'action des décharges électriques de celle des courants.

Action des décharges électriques. — En passant à travers des gaz ou des vapeurs, l'étincelle électrique provoque des réactions chimiques diverses, et semble agir par sa haute température suivie d'un refroidissement brusque, pour produire soit des combinaisons, soit des décompositions. Il suffit de rappeler à cet égard l'emploi de l'étincelle dans l'eudiométrie, les anciennes expériences de Cavendish sur la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène de l'air, celles de Berthollet sur la décomposition du gaz ammoniac par un flux d'étincelles, etc. Plus récemment M. Berthelot a démontré la formation de l'acétylène par le passage de l'étincelle dans une foule de composés organiques, à l'état de gaz ou de vapeur ; l'action est très nette et très rapide lorsqu'on se sert du méthane ou gaz des marais : les gaz qui sortent de l'appareil peuvent contenir, dans ce cas, jusqu'à 30 pour 100 d'acétylène. Dans les mêmes conditions, l'acétylène lui-même s'unit à l'azote pour former de l'acide cyanhydrique.

Citons aussi, dans cet ordre d'idées, une expérience de M. Perrot qui a fait voir que les étincelles d'une forte bobine de Ruhmkorf décomposent la vapeur d'eau bouillante, à la fois par une simple élévation de température et par une sorte d'électrolyse partielle avec séparation des deux éléments hydrogène et oxygène.

Les décharges qui s'accomplissent sous forme d'aigrettes entre des

1. *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. LIII, p. 426.

conducteurs entourés d'une substance isolante, et auxquelles on a donné le nom d'*effluves* électriques, sont particulièrement propres à effectuer certaines combinaisons que l'élévation de température détruirait. On sait que l'oxygène pur se condense, dans ces conditions, en ozone, et l'on fera connaître, en décrivant ce corps, les dispositions les plus favorables à sa production.

Action des courants électriques. — En se propageant à travers un liquide conducteur, de nature complexe, c'est-à-dire chimiquement décomposable, le courant de la pile en provoque la décomposition. La première expérience de ce genre a été faite en 1801, bientôt après la découverte de Volta, par Nicholson et Carlisle, qui ont décomposé l'eau en hydrogène et en oxygène. L'eau pure n'éprouve point cette décomposition, ou ne la subit qu'avec une difficulté extrême, car elle n'est point conductrice. On la rend conductrice en y ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique. De fait, c'est un hydrate de cet acide qui se décompose sans cesse, car on peut démontrer que l'acide lui-même se rend au pôle positif de la pile, en même temps que l'oxygène. M. Bourgoin admet qu'à un certain degré de dilution, c'est l'hydrate $SO^4H^2,2H^2O$ qui subit l'électrolyse, et que cet hydrate, sans cesse décomposé, se reconstitue sans cesse par l'union de l'acide avec l'eau; les choses se passent donc en réalité comme si celle-ci était seule décomposée, l'hydrogène se rendant au pôle négatif, l'oxygène au pôle positif.

L'appareil qui sert à effectuer cette décomposition porte le nom de *voltamètre*. Nous constatons que dans les conditions normales de cette expérience, il se dégage au pôle négatif deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène mis en liberté au pôle positif. Toutefois, dans certaines circonstances, le volume de l'oxygène est un peu moindre par suite de la formation autour du pôle positif d'une certaine quantité d'ozone et de peroxyde d'hydrogène. Notons aussi que si l'électrode négative est formée par une lame de cuivre ou de palladium, l'hydrogène s'unit à ces métaux pour former des hydrures.

Les composés chimiques les plus divers ont été soumis à l'électrolyse, et nous renonçons à exposer ici les faits qui ont été observés à cet égard et dont un grand nombre seront cités à leur place, dans les divers chapitres de cet ouvrage. Rappelons seulement les découvertes qui font date. En 1807, Humphry Davy, en soumettant la potasse et la soude humides à l'action d'une pile puissante, l'électrode négative étant formée par du mercure, en retira, pour la pre-

mière fois, les radicaux métalliques potassium et sodium. L'électrolyse du chlorure d'ammonium, dans des circonstances analogues, conduisit Berzelius et Pontin, en 1808, à la découverte de l'amalgame d'ammonium. Les chlorures fondus sont conducteurs et se résolvent en chlore et en métal ; la même décomposition a lieu au sein de l'eau, même pour des chlorures dont les métaux sont très altérables. M. Bunsen a isolé le baryum du chlorure de baryum délayé dans l'acide chlorhydrique, en prenant une disposition particulière, pour augmenter la *densité* du courant. Le même chimiste, en électrolysant les chlorures de chrome et de manganèse, a recueilli sur l'électrolyse négative formée par un fil de platine, les métaux mis en liberté et qui, sous l'influence d'un courant très fort, se déposent en couches, celles-ci se protégeant les unes les autres contre l'oxydation.

L'électrolyse des sels proprement dits donne lieu aux phénomènes les plus importants au double point de vue de la théorie et de la pratique. En thèse générale, les métaux deviennent libres et se déposent sur la lame qui communique avec le zinc de la pile et qui constitue le pôle négatif, l'oxygène et les acides deviennent libres au pôle positif. Une exception, plus apparente que réelle, est formée par les sels des métaux alcalins. Tout le monde connaît l'expérience de Berzelius, qui consiste à faire passer le courant de la pile dans une solution de sulfate de sodium ou de potassium colorée par du sirop de violettes et contenue dans un tube en U, au fond duquel on a disposé un tampon d'amiante ; le réactif coloré rougit dans la branche où plonge l'électrode positive, il verdit dans l'autre branche. On constate en même temps un dégagement d'oxygène sur la lame positive et un dégagement d'hydrogène sur la lame négative. Berzelius avait interprété ces faits en admettant que le courant de la pile décompose le sel en ses éléments immédiats, l'acide et la base.

Cette expérience et cette interprétation étaient devenues un des fondements de la théorie électrochimique (page 172). Nous savons aujourd'hui que l'interprétation est inexacte. En effet, dans l'électrolyse du sulfate de sodium, il se dégage autour du pôle négatif autant d'hydrogène, autour du pôle négatif autant d'oxygène qu'il s'en dégagerait dans un voltamètre ordinaire qui serait intercalé dans le circuit (Daniell). Or, en vertu du principe de l'équivalence du travail chimique dans les voltamètres et dans les couples eux-mêmes qui font partie d'un même circuit, il n'est pas possible qu'il

se produise en un point de ce circuit un travail double, savoir la séparation de l'eau en ses éléments, la décomposition du sel en acide et en base. En réalité, les sulfates alcalins ne font pas exception à la règle. Le courant de la pile les décompose en métal qui se rend au pôle négatif, en acide et oxygène qui deviennent libres au pôle positif.

Poncelet a prouvé qu'il en est ainsi en plongeant dans du mercure le fil de platine qui forme l'électrode négative : le mercure s'est amalgamé avec le métal alcalin. Dans les circonstances ordinaires ce dernier décompose l'eau autour de l'électrode négative, de là le dégagement d'hydrogène ; mais cette réaction est secondaire et indépendante du travail effectué par le courant. Comme la quantité de métal alcalin mis en liberté répond à la quantité d'oxygène qui se dégage au pôle positif, il en résulte que le volume de l'hydrogène recueilli est double de celui de cet oxygène. Telle est l'interprétation qu'il convient de donner aux faits concernant l'électrolyse des sels alcalins : elle est généralement admise aujourd'hui.

Le principe de l'équivalence du travail chimique dans les voltamètres et dans les couples, auquel nous avons fait allusion plus haut, est un des plus importants de l'électro-chimie. Il convient de nous y arrêter un instant.

Lorsqu'on intercale dans un circuit deux ou un plus grand nombre de voltamètres et qu'on fait passer le courant, l'eau acidulée est décomposée dans chacun de ces appareils, de telle sorte que les volumes des gaz dégagés sont égaux dans tous. Dans chacun d'eux le courant accomplit donc le même travail chimique. Si maintenant, comme Faraday l'a fait le premier, on remplace l'eau acidulée par des solutions salines telles que le nitrate d'argent, le sulfate de cuivre ou le sulfate de zinc, ou qu'on intercale dans le circuit des vases renfermant des sels fondus conducteurs de l'électricité, tels que le chlorure d'étain, ou qu'on fasse traverser tous ces liquides par le même courant, on constate qu'ils sont décomposés de telle sorte que les quantités de métal déposées sur les électrodes négatives de chaque voltamètre ou vase sont équivalentes au poids de l'hydrogène mis en liberté dans le voltamètre à eau acidulée. Pour 1 gramme d'hydrogène dégagé dans ce dernier, il se déposera dans les autres 108 gr. d'argent, 31,75 gr. de cuivre, 33 gr. de zinc, etc.; il se dégagera d'autre part, au pôle positif, 8 gr. d'oxygène, 35,5 de chlore. Ces rapports sont ceux des équivalents chimiques. Nous dirons que le

courant a accompli dans tous les voltamètres un travail chimique équivalent.

Supposons, pour fixer les idées, qu'on ait décomposé par le même courant l'acide chlorhydrique, divers chlorures fondus, tels que le chlorure d'argent, le chlorure de plomb, le chlorure cuivrique, le chlorure cuivreux. Les quantités équivalentes de ces chlorures sont celles qui renferment la même quantité de chlore :

$$H^2Cl^2,\ Ag^2Cl^2,\ PbCl^2,\ CuCl^2,\ Cu^2Cl^2.$$

Pour 71 gr. de chlore (deux équivalents) mis en liberté au pôle positif, il se dégagera ou se déposera au pôle négatif :

$2^{gr},0$	d'hydrogène	répondant	à 2	équivalents	ou 2	atomes
$216^{gr},0$	d'argent	—	à 2	—	ou 2	—
$206^{gr},9$	de plomb	—	à 2	—	ou 1	—
$63^{gr},5$	de cuivre	—	à 2	—	ou 1	—
$127^{gr},0$	de cuivre	—	à 2	—	ou 2	—

Telle est la loi de Faraday.

La quantité d'électricité nécessaire pour dégager d'une de ses combinaisons un équivalent d'un corps quelconque, soit 1 gr. d'hydrogène, est constante et peut être appelée un équivalent d'électricité.

Il y a plus : lorsque le courant est fourni par une pile, le travail dans chaque couple de cette pile est équivalent à celui d'un voltamètre placé dans le circuit, de telle sorte que pour 1 gr. d'hydrogène mis en liberté dans ce dernier, il se dissout dans chaque couple 33 gr. de zinc, c'est-à-dire un équivalent. Il y a donc équivalence pour le travail produit par l'électricité en tous les points de son parcours, non seulement dans les électrolytes soumis à la décomposition, mais encore dans les couples eux-mêmes. Faisons remarquer pourtant qu'en réalité et par suite de réactions secondaires, on constate qu'il se dissout dans la pile un peu plus de zinc que la théorie ne l'indique.

Les actions chimiques qui sont produites par le travail de la pile sont devenues l'objet d'applications industrielles, dont la plus importante est la *galvanoplastie*. C'est l'art d'effectuer des dépôts métalliques, en couches adhérentes sur des corps conducteurs quelconques servant d'électrodes négatives. On parvient ainsi à déposer, par voie galvanique, le fer, le zinc, le nickel, le cobalt, le cuivre, l'argent, l'or, le palladium, le platine. Jacobi a indiqué le premier en 1838 le

procédé à l'aide duquel on peut obtenir un dépôt de cuivre moulant exactement la forme de l'objet sur lequel il était déposé. Deux ans plus tard de la Rive montrait qu'on peut obtenir, à l'aide de la pile, sur divers métaux des dépôts d'or adhérents. Nous décrirons ces procédés en traitant des divers sels, mais nous devions indiquer ici un principe qui a reçu une application heureuse dans l'industrie.

Dans ce qui précède, nous avons supposé que les électrodes étaient formées par des conducteurs inaltérables ; le platine est généralement dans ce cas : il est vrai qu'il est attaqué par le chlore, mais il résiste à l'action de l'oxygène et des acides qui deviennent libres à l'électrode positive : il n'en serait pas de même si cette électrode était formée de cuivre ou d'un autre métal oxydable ; celui-ci serait attaqué dans ce cas et pourrait entrer en solution. Il en est ainsi lorsqu'on se sert du cuivre comme électrode positive dans l'électrolyse du sulfate : l'oxygène et l'acide sulfurique se portent dans ce cas sur le métal qui entre en solution à l'état de sulfate de cuivre. De fait, à mesure que le cuivre se dépose sur l'électrode négative, une quantité équivalente du même métal se dissout, à l'état de sulfate, du côté de l'électrode positive ; la liqueur, qui s'appauvrit en sulfate de cuivre, en dissout donc sans cesse une quantité égale régénérée sur place et les choses se passent comme si le métal cuivre se transportait purement et simplement d'un pôle à l'autre. On tire parti de cette circonstance dans la galvanoplastie ; on en a fait une application fort heureuse pour la purification du cuivre. Lorsqu'on se sert de cuivre brut comme électrode positive, le métal se transporte à l'électrode négative et s'y dépose à l'état de pureté, les métaux étrangers restant en solution et se concentrant peu à peu dans le bain ou ne se dissolvant pas et tombant au fond du vase.

Relation entre la chaleur développée dans la pile et le travail effectué par le courant. — Nous avons constaté que l'énergie chimique est l'origine de la force électromotrice. Il nous faut définir les relations qui existent entre la chaleur développée dans la pile, et le travail effectué par le courant. Lorsque deux pôles de la pile sont joints par un fil qui n'offre aucune résistance sensible, le courant ne produit aucun travail ; l'électricité développée par la pile lui est sans cesse restituée. La pile s'échauffe alors proportionnellement aux énergies chimiques qui y sont consommées. Cette chaleur représente la force qui est mise en jeu et transformée, lorsque le courant effectue un certain travail, physique, chimique ou mécanique. Ce

principe important, d'abord énoncé par M. Joule, a été démontré par P. A. Favre, dont les expériences sont demeurées classiques.

Les voici en peu de mots :

Ayant placé une pile avec ses rhéophores dans le moufle de son calorimètre (page 166), il a déterminé la quantité de chaleur dégagée pendant le fonctionnement de la pile, par suite de la dissolution du zinc. Cette quantité de chaleur cédée au calorimètre pour 33 grammes de zinc dissous s'élève à 18 calories. Si le fil conducteur est gros et court, il ne s'échauffera pas, et la même quantité de chaleur deviendra libre, que ce fil soit placé à l'intérieur du moufle ou qu'on l'en ait fait sortir. Mais si les deux pôles communiquent par l'intermédiaire d'un fil fin qui s'échauffe au dehors de la pile, toute cette chaleur vient en déduction des 18 calories, car elle leur est empruntée, et la pile s'échauffe d'autant moins.

En second lieu, lorsqu'un voltamètre est placé dans le circuit et que l'eau est décomposée, la chaleur absorbée par cette décomposition tire pareillement son origine de la pile, de telle sorte que la chaleur de combinaison de l'hydrogène mis en liberté ajoutée à la chaleur développée par la pile, représente la quantité de chaleur que celle-ci eût mise en liberté si elle n'avait effectué aucun travail. Enfin, si le courant sert à communiquer le mouvement à une machine dynamo-électrique, le travail de cette dernière, converti en chaleur, représente la différence entre la quantité de chaleur développée par la pile, le courant étant inactif, et la quantité de chaleur qui devient libre dans la pile, alors que le courant accomplit un travail.

ÉLÉMENTS D'OPTIQUE CHIMIQUE

Les milieux dans lesquels naissent et se propagent les radiations lumineuses, exercent sur leurs propriétés et sur leur marche une influence qui est liée non seulement à l'état physique, mais encore à la nature chimique ou, si l'on veut, à la constitution atomique de ces milieux. Tous les corps deviennent lumineux lorsqu'on les soumet à l'action d'une chaleur croissante, mais les radiations émises sont différentes suivant que le corps est solide ou gazeux; elles varient aussi suivant sa nature chimique. Un corps simple émettra dans certaines circonstances des radiations lumineuses d'une certaine

réfrangibilité; un autre corps simple émettra dans les mêmes circonstances d'autres radiations. Et l'on sait que pour analyser ces radiations on les soumet à l'action d'un prisme qui les sépare suivant leur réfrangibilité, de façon à donner des spectres déterminés.

Par rapport au milieu qu'elles viennent de traverser, ces radiations ne se sont donc pas comportées de la même façon. D'autres milieux peuvent imprimer à leurs propriétés des modifications, mais parfaitement déterminées dans chaque cas. Cela est si vrai que les propriétés des radiations lumineuses peuvent être invoquées non seulement pour caractériser les substances qui les émettent, mais encore les milieux qu'elles traversent. L'emploi si répandu aujourd'hui du spectroscope et du polariscope découle de l'application de ces principes. Après avoir exposé ces derniers, aussi brièvement qu'il sera possible, nous décrirons dans les pages suivantes les méthodes et appareils d'optique chimique.

Émission, absorption. — On sait que les radiations émises par le soleil donnent un spectre, formé par des bandes lumineuses diversement réfrangibles et diversement colorées dans lesquelles Fraunhofer a découvert une multitude de raies obscures, fixes, dont chacune occupe une position déterminée. Ces raies occasionnent une discontinuité dans la succession des impressions lumineuses que déterminent les bandes colorées.

Lorsqu'on porte à l'incandescence un corps solide, il émet des rayons lumineux qui deviennent de plus en plus réfrangibles à mesure que la température s'élève. Les rayons rouges paraissent d'abord de 550° à 700°. Vers 780°, le spectre fourni par le corps incandescent s'étend jusqu'au violet : il est complet vers 1160°. Un tel spectre est continu, c'est-à-dire dépourvu des raies noires que le spectre solaire renferme en si grand nombre.

On a signalé pourtant quelques exceptions à cette règle : ainsi, l'erbine ou oxyde d'erbium émet à l'incandescence une lumière verte qui, analysée par le prisme, donne un spectre discontinu. L'oxyde de didyme présente une particularité du même genre.

Une flamme, ou généralement un gaz porté à l'incandescence émet une lumière moins complète pour ainsi dire. Analysée par un prisme, elle se résout en un certain nombre de lignes ou de bandes lumineuses, séparées les unes des autres par des intervalles obscurs : elle donne un spectre discontinu dans lequel certaines radiations manquent tandis que d'autres prédominent. Ces dernières, qui forment

les raies brillantes, correspondent à des vibrations d'une fréquence déterminée et occupent dans le spectre une position fixe et caractéristique pour chaque gaz ou vapeur.

Par une exception analogue à celle qu'on a signalée plus haut pour certains corps solides, le spectre de certaines flammes est continu. Ainsi lorsque l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'hydrogène sulfuré, brûlent dans l'air, le spectre de ces flammes ne présente ni raies ni bandes sombres.

L'étude des spectres discontinus a acquis dans ces dernières années une grande importance au point des applications chimiques.

Pour porter à l'incandescence les corps qui donnent de tels spectres, lorsqu'ils sont réduits à l'état de gaz ou de vapeur, on peut employer divers moyens qu'il est utile d'indiquer dès à présent, par la raison que les spectres présentent des particularités dignes d'être notées suivant le procédé employé :

1° **Spectres des métalloïdes et des métaux dans les flammes.** — On peut volatiliser des métalloïdes tels que le soufre, le sélénium, le phosphore, etc., dans l'hydrogène et enflammer celui-ci. Le noyau du jet gazeux donnera le spectre du métalloïde. La zone bleue qui apparaît à la base de toutes les flammes hydrocarbonées donne le spectre du carbone.

Des phénomènes dignes de remarque se produisent lorsqu'on introduit dans les flammes des corps composés. Souvent ces derniers sont dissociés dans la flamme et donnent alors les spectres qui caractérisent leurs éléments métalliques ou leurs oxydes; mais si l'on empêche la décomposition du chlorure, par exemple, en le plongeant dans la flamme de l'hydrogène brûlant dans le chlore, on verra apparaître un spectre différent et qui caractérise le chlorure lui-même.

Il en résulte que certains corps composés, tels que chlorures, bromures, oxydes, donnent un spectre différent de celui des métaux eux-mêmes. Ce fait a été découvert par A. Mitscherlich.

2° **Spectres de l'étincelle électrique.** — Lorsque l'étincelle éclate entre deux pôles métalliques, ou entre un pôle métallique et une solution saline, elle entraîne à travers l'air de petites quantités de la substance conductrice, laquelle, soumise à une très haute température, se trouve à l'état de vapeur incandescente. Cette dernière fournit un spectre qui varie suivant la nature du métal, et qui est souvent accompagné du spectre que donne l'air lui-même.

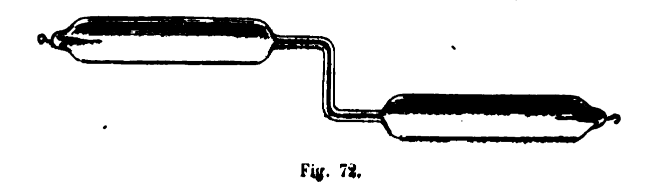
Un très grand nombre de ces spectres métalliques ont été figurés,

principalement par MM. Kirchhoff, Angström et Thalén. Généralement ce sont les métaux eux-mêmes qui sont contenus à l'état de vapeur dans l'étincelle, car leurs composés sont détruits à la haute température à laquelle ils sont soumis.

Et il est à remarquer qu'à mesure que celle-ci s'élève, on voit apparaître, pour un même métal, des raies nouvelles.

La lumière de l'arc électrique a été analysée par le prisme. Foucault y a signalé le premier la raie D du sodium et son inversion dont nous parlerons plus loin.

Spectres des gaz raréfiés. — Les spectres des gaz raréfiés présentent des changements singuliers lorsqu'on fait varier la température


Fig. 72.

et la tension de l'étincelle. Voici à cet égard une expérience importante de Plücker. Ce physicien introduit dans un tube de verre, présentant la forme indiquée dans la figure 72, une parcelle de soufre, puis il fait le vide à l'aide d'une pompe à mercure. A la température ordinaire l'étincelle ne passe pas, mais lorsqu'on chauffe de façon à volatiliser le soufre, on voit apparaître une magnifique lumière bleue dont le spectre est formé de bandes fort régulières dans lesquelles un fort grossissement fera apercevoir de fines lignes noires (fig. 73).

C'est que M. Plücker nomme un spectre de premier ordre.

Le spectre précédemment décrit apparaîtra à une certaine température et pour une certaine tension de l'étincelle. Si l'on augmente cette tension en prenant une bobine plus forte ou en faisant communiquer chaque pôle de la bobine avec une des armatures d'une bouteille de Leyde, la décharge changera d'aspect dans le tube de Plücker : elle deviendra filiforme, bleu verdâtre, et son spectre sera exclusivement formé de traits déliés et brillants. Ce spectre est pareillement caractéristique du soufre, mais il n'a rien de commun avec le premier. C'est un spectre de *second ordre*.

D'autres éléments tels que l'azote, le sélénium, etc., fournissent

pareillement des spectres différents, suivant la tension du gaz et celle de l'électricité.

Absorption. — Divers milieux portés à l'incandescence émettent, comme nous venons de le rappeler, des radiations caractéristiques, lorsqu'elles se produisent dans des circonstances données. Ces milieux absorbent de préférence les mêmes radiations lorsqu'elles y pénètrent pour se propager : le pouvoir absorbant est en corrélation directe avec le pouvoir émissif. Ainsi lorsqu'on introduit du sodium dans la flamme d'un bec de Bunsen, celle-ci se colore fortement en jaune et fournit un spectre présentant une double raie brillante en D; que l'on regarde maintenant à travers cette flamme une autre flamme plus lumineuse et colorée elle aussi par la vapeur de sodium, la première paraîtra presque opaque. Les radiations émises par le sodium volatilisé à une haute température seront presque entièrement absorbées par la flamme dans laquelle le même métal est tenu en vapeur. Si l'on fait passer à travers cette même flamme un faisceau de lumière renfermant toutes sortes de radiations, entre autres celles du sodium, ces dernières seront absorbées en grande partie par la flamme, et le faisceau émergent, analysé à l'aide d'un prisme, fournira un spectre dans lequel toutes ces radiations apparaîtront en raies brillantes suivant l'ordre de leur réfrangibilité, à l'exception de la radiation caractéristique du sodium, qui sera sinon absente, du moins faiblement accusée dans le spectre, de telle sorte qu'à la place de la double raie brillante on verra apparaître en D une double raie noire. C'est ce qu'on nomme l'inversion de la

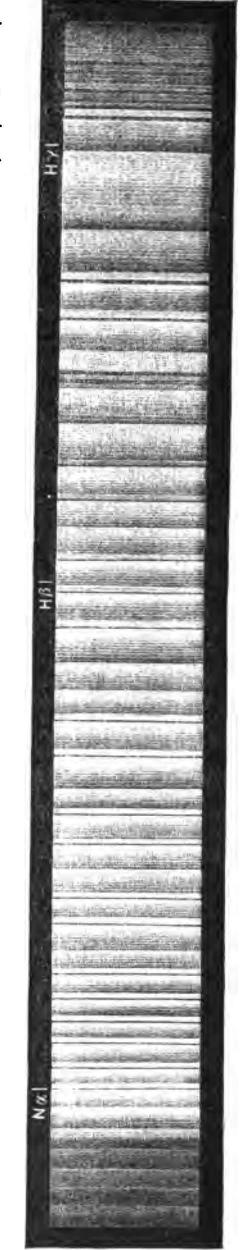


Fig. 73.

raie D. Dans le même ordre d'idées, l'erbine, qui émet un certain groupe de rayons lorsqu'elle est fortement chauffée, absorbe ces mêmes rayons avec énergie.

Spectres d'absorption. — Ils sont formés par des faisceaux lumineux qui ont traversé des gaz, des liquides ou des solides, milieux dans lesquels certaines radiations ont été absorbées. Généralement ces faisceaux sont analysés par le prisme au sortir du milieu dont il s'agit, et les spectres qu'ils fournissent présentent des raies ou des bandes obscures correspondant aux radiations absorbées.

Les gaz et surtout les gaz colorés fournissent des spectres d'absorption. Ceux que l'on obtient avec la vapeur de brome, la vapeur d'iode, le peroxyde d'azote, le peroxyde de chlore sont sillonnés d'une multitude de bandes noires qui croissent en intensité et en largeur à mesure que la couche absorbante augmente.

Des gaz ou des vapeurs incolores peuvent absorber certaines radiations de préférence à d'autres et présenter, par conséquent, un spectre d'absorption. Brewster et M. Janssen ont décrit celui de la vapeur d'eau dont les lignes se retrouvent dans le spectre solaire. en raison de la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. Ajoutons que les raies noires appartenant en propre au spectre solaire ne sont autres que des raies d'absorption ; selon une théorie célèbre émise par Kirchhoff, elles seraient dues à l'absorption, par les éléments gazeux répandus dans l'atmosphère solaire, des radiations émises par la photosphère. D'après la position de ces raies, dont Kirchhoff a pu comparer un grand nombre aux spectres électriques de différents métaux, on peut conclure à l'existence des métaux suivants, répandus à l'état de vapeur dans l'atmosphère solaire : hydrogène, sodium, magnésium, calcium, baryum, fer, chrome, nickel, cuivre, zinc, titane ; liste à laquelle les travaux d'Angström, de Thalén et de Lockyer ont ajouté le manganèse, le cobalt, l'aluminium, le strontium, etc. L'existence du lithium, du bismuth, de l'étain, etc., est problématique.

Un grand nombre de liquides, de solides et de solutions de ces derniers fournissent des spectres d'absorption. Les sels de didyme et d'erbium, quoique presque incolores, présentent à l'état de cristaux ou de solution un spectre d'absorption formé de bandes caractéristiques. Les solutions des sels colorés, tels que le chlorure de chrome, le permanganate de potassium, donnent des spectres d'absorption qui se modifient à mesure que l'épaisseur de la couche absorbante

augmente. L'hémoglobine ou matière colorante du sang donne un spectre d'absorption caractéristique et qui diffère, ainsi que M. Stokes l'a établi le premier, suivant que ce principe est combiné avec de l'oxygène, sous forme d'oxyhémoglobine, ou qu'il est à l'état d'hémoglobine réduite.

Méthodes spectroscopiques. — L'étude des spectres a donné, dans ces dernières années, des résultats d'une haute importance tant pour la physique que pour la chimie. Entre les mains de Bunsen et Kirchhoff la méthode spectroscopique a conduit à la découverte de deux nouveaux métaux, le césium et le rubidium; guidés par elle, MM. Crookes et Lamy ont fait connaître le thallium; Reich et Richter, l'indium; M. Lecoq de Boisbaudran, le gallium. Il nous reste à décrire sommairement les méthodes dont il s'agit.

Description du spectroscope. — Tel qu'on l'emploie pour les recherches courantes du laboratoire, cet instrument comprend, comme organes essentiels, un prisme de flint et trois lunettes.

Le prisme de flint sert à décomposer le faisceau lumineux. Il est posé au centre d'une plate-forme circulaire en fer supportée par une colonne en fonte sur laquelle elle peut tourner horizontalement.

La première lunette reçoit le faisceau lumineux qui doit être analysé par le prisme. Pour cela l'oculaire a été enlevé et remplacé par une plaque de métal divisée verticalement par une fente, qui peut être rétrécie ou élargie à volonté à l'aide d'une vis. La moitié de cette fente est couverte par un petit prisme à réflexion totale, ce qui permet de faire entrer dans la lunette un faisceau provenant d'une source lumineuse différente.

La seconde lunette sert à observer à la fois le spectre du faisceau décomposé et l'image d'une échelle graduée.

La dernière lunette, qui est la plus petite, porte cette échelle à l'une de ses extrémités où elle est éclairée par une bougie ou un bec de gaz : son image est formée par un objectif placé à l'autre extrémité.

Les axes de ces trois lunettes convergent vers le centre du prisme, de telle sorte qu'en mettant l'œil à l'oculaire, on puisse voir simultanément, en un même champ, le spectre engendré par le faisceau qui a traversé la fente et l'image de l'échelle graduée.

La fente de la lunette étant au foyer de l'objectif, les rayons deviennent parallèles au sortir de celui-ci. Si on les reçoit sur l'oculaire, ils vont converger au foyer de ce dernier : c'est là que l'œil

apercevra une image nette de la fente. Le prisme étant maintenant placé sur le trajet de ces rayons, dans la position du minimum de

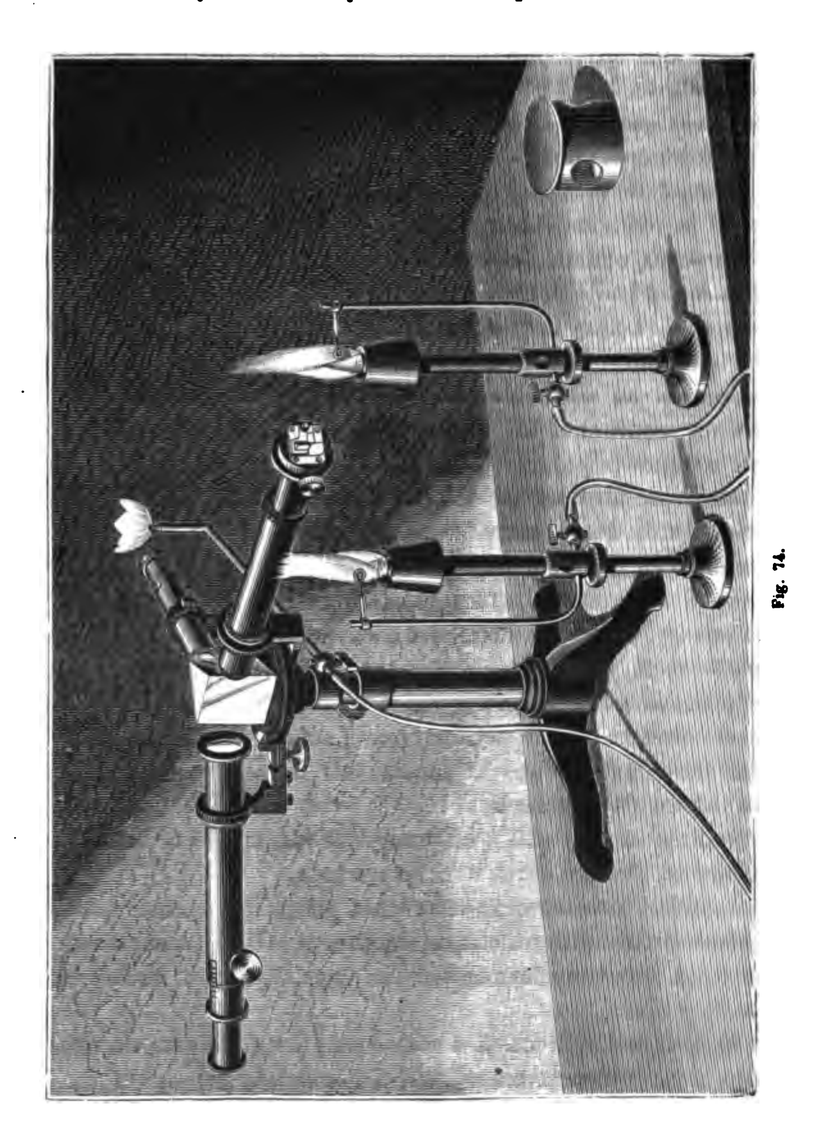


Fig. 74.

déviation, l'image de la fente sera remplacée par un spectre de même hauteur et plus ou moins étalé. Naturellement des raies de réfrangibilité très diverses n'apparaîtront pas au même foyer. Pour

les observer, il est nécessaire d'allonger ou de raccourcir la lunette oculaire.

La lunette étant mise au point, ainsi que le micromètre, on élèvera plus ou moins la source lumineuse de telle façon que les raies du spectre se projettent au-dessous de l'échelle du micromètre, en empiétant un peu sur les divisions. Avant de faire une observation on éclaire l'échelle graduée avec une bougie ou un bec de gaz.

Cela dit, il nous reste à décrire le dispositif qu'on emploie pour observer les spectres des flammes ou des étincelles électriques entraînant des matières volatiles.

Un grand nombre de substances, particulièrement des sels métalliques, portées dans la flamme d'un bec de Bunsen, se répandent en vapeur dans cette flamme en émettant des radiations qui sont analysées dans le spectroscope. Un bec de Bunsen à flamme obscure, muni d'une petite cheminée pour en assurer la fixité, est placé devant la fente. On y introduit une perle ou un menu fragment de la substance fixé à un mince fil de platine. Ce dernier est emmanché dans le bras horizontal d'un support.

Les spectres de certains métaux tels que le sodium, le potassium, le lithium, le thallium, apparaissent avec la plus grande facilité lorsqu'on porte ces métaux ou leurs composés dans la flamme d'un bec de Bunsen.

On observe très souvent dans les laboratoires les spectres que donnent les étincelles électriques, et le procédé le plus employé consiste à faire éclater des étincelles entre une solution métallique et un fil de platine. Pour cela on place la solution métallique assez concentrée dans une petite coupelle en verre dont le fond est traversé par un fil de platine. Ce sera l'électrode négative. L'électrode positive est un autre fil de platine sur lequel on touche la surface de liquide.

La figure ci-contre montre l'appareil fort simple qu'emploie M. Lecoq de Boisbaudran pour faire ce genre d'observation. Le liquide peut remplir entièrement la coupelle : dans ce cas l'étincelle est très visible, le spectre est pur, mais on évite difficilement les projections. Pour parer à ce dernier inconvénient on peut adopter la disposition suivante, décrite par MM. Delachanal et Mermet. La solution est introduite dans un tube qui livre passage à l'électrode inférieure; celle-ci s'engage dans un tube capillaire qui dépasse à la fois le niveau du liquide et l'extrémité du fil de platine. De cette façon le liquide monte par capillarité jusqu'à l'extrémité du tube, et les étin-

celles éclatent entre cette extrémité et le fil de platine, comme le montre la figure. Les étincelles sont très visibles, mais les spectres ne sont pas toujours très purs, le verre étant souvent attaqué par les étincelles.

Pour observer le spectre de certains métaux, on peut faire éclater l'étincelle dans l'air, entre des pôles formés par ces métaux. Ces pôles doivent être reliés à la fois à ceux de la bobine et aux deux armatures d'une grande bouteille de Leyde. L'étincelle ainsi condensée donne des raies fort brillantes, mais plus ou moins mélangées avec celles de l'air et aussi avec les bandes de l'oxyde métallique.

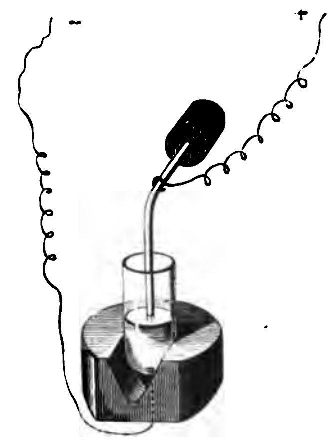


Fig. 75.

Veut-on observer les spectres des métalloïdes gazeux ou pouvant être réduits en vapeur, on les enferme à la pression ordinaire dans un tube de verre dont les parois sont traversées par deux électrodes en platine, distantes dans l'intérieur de 3 à 4 millimètres. On fait passer le gaz pendant longtemps dans ce tube fortement chauffé, puis on le ferme à la lampe. S'agit-il d'un métalloïde solide mais volatil tel que le soufre, on en introduit une parcelle dans le tube, puis on y fait le vide à l'aide d'une bonne trompe à mercure, comme il a été dit page 180; enfin on chauffe pour réduire le métalloïde en vapeur. Celle-ci va s'illuminer par le passage de l'étincelle condensée.

Spectres d'absorption. — Pour les observer on enferme le liquide

dans un flacon plat, à faces parallèles, flacon que l'on place sur le trajet des rayons incidents de façon que sa grande dimension soit perpendiculaire ou parallèle à l'axe de la lunette, suivant qu'on veut diminuer ou augmenter l'épaisseur de la couche absorbante. Comme source de lumière on peut employer la flamme du gaz observée selon la tranche ou bien un fil de platine que l'on chauffe à blanc à l'aide d'un chalumeau alimenté par du gaz de l'éclairage et un courant d'air.

Divers sels métalliques tels que le permanganate de potassium, les sels d'urane, et même les sels presque incolores d'erbium et de terbium, les matières colorantes de nature organique telles que l'hémoglobine, donnent des spectres d'absorption qui ont été étudiés et figurés. On peut représenter les spectres d'absorption tels qu'ils apparaissent, les bandes obscures séparant les bandes lumineuses diversement colorées plus ou moins ombrées suivant l'intensité de l'absorption. Généralement on se contente de figurer les premières, sur un fond blanc, en ayant soin d'y marquer la position des raies caractéristiques. Un autre mode de représentation, qui donne une idée plus nette de l'intensité de l'absorption, consiste à figurer l'absorption par des surfaces noires distribuées sur la longueur du spectre suivant la réfrangibilité des rayons qui ont été absorbés. Ces espaces noirs s'élèvent plus ou moins et sont limités par des courbes dont les ordonnées marquent l'intensité de l'absorption, la base du spectre étant prise comme ligne des abscisses.

Réfraction. — Un rayon de lumière qui pénètre obliquement d'un milieu transparent dans un autre, de l'air dans l'eau, de l'air dans le verre, etc., change de direction en éprouvant la réfraction simple dont Descartes a posé les lois. Premièrement le rayon réfracté est resté dans le plan d'incidence; en second lieu, quel que soit l'angle d'incidence[1], toutes les fois qu'il y a réfraction il existe un rapport constant entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction. Ce rapport est l'*indice de réfraction*. Il varie avec la nature des milieux; il varie aussi suivant la couleur de la lumière, les diverses radiations dont se compose la lumière étant diversement réfrangibles. Cette dernière condition détermine

1. On rappelle que l'angle d'incidence est l'angle que forme le rayon incident avec la normale au point d'incidence, et que l'angle de réfraction est l'angle que forme le rayon réfracté avec la normale.

la ***dispersion***, c'est-à-dire la séparation des rayons de réfrangibilité différente. Le spectre solaire résulte, comme on sait, de l'interception par un écran des rayons diversement colorés qui résultent de la dispersion de la lumière solaire par le prisme. Suivant la nature de celui-ci, les spectres sont plus ou moins étalés, la dispersion est plus ou moins grande et elle a pour mesure la différence des indices des rayons extrêmes du spectre visible, au rayon rouge en B au rayon violet en H. Dans le flint la dispersion est deux fois plus grande que dans le crown; elle est plus considérable encore pour le sulfure de carbone et surtout pour le soufre et le phosphore.

L'indice de réfraction constitue un caractère physique important des corps et varie, comme on vient de le voir, suivant leur constitution chimique. En décrivant les espèces nous aurons soin d'en indiquer la valeur. Généralement les indices de réfraction sont rapportés au cas où le rayon incident pénètre de l'air dans la substance considérée. On obtiendrait l'***indice de réfraction absolu*** en multipliant l'indice par celui de l'air par rapport au vide.

L'indice de réfraction diminue généralement, comme la dispersion, lorsque la température augmente. La densité des corps diminuant elle-même dans ce cas, on peut construire une expression qui contienne l'indice de réfraction n et la densité d, et qui soit à peu près indépendante de la température. Cette expression, $\frac{n-1}{d}$, est ce qu'on a nommé l'***énergie réfractive spécifique***.

MM. Gladstone et Dale d'un côté, Landolt de l'autre, ont étudié l'influence que la température, la composition et la constitution des corps organiques peuvent exercer sur cette énergie réfractive spécifique. D'après les premiers observateurs, elle n'est pas affectée ni par la température, ni par l'état de dissolution, et comme chaque corps présente une énergie réfractive déterminée, on peut calculer par une simple ***règle d'alliage*** celle d'un mélange, et même on peut déduire l'énergie réfractive spécifique d'un composé de celles des éléments.

D'après M. Landolt, les liquides organiques présentant la même composition centésimale posséderaient des énergies réfractives spécifiques extrêmement voisines et qui peuvent se calculer en partant de celles des éléments sans qu'on soit obligé de tenir compte du groupement de ces éléments. Des corps isomériques présenteraient donc sensiblement la même énergie réfractive spécifique. Ces con-

clusions paraissent trop absolues et les relations de l'énergie spécifique réfractive ne présentent qu'un caractère d'approximation. On peut en dire autant de ce qu'on a nommé l'*équivalent de réfraction*. qui est le produit de l'énergie réfractive spécifique par le poids atomique ou par le poids moléculaire.

Double réfraction. — Un grand nombre de milieux transparents possèdent la propriété de dédoubler en deux rayons un rayon de lumière qui les transverse. Il en est ainsi de tous les cristaux qui n'appartiennent pas au système régulier, du verre comprimé ou trempé et de certaines substances tirées du règne organique et à structure amorphe et stratifiée telles que le cristallin, les grains d'amidon, etc. Dans les cristaux appartenant au type quadratique et rhomboédrique, un des deux rayons ainsi engendrés suit les lois de la réfraction ordinaire : c'est le *rayon ordinaire;* l'autre ne reste généralement pas dans le plan d'incidence et obéit à des lois particulières découvertes par Huyghens : c'est le *rayon extraordinaire.* Dans les cristaux orthorhombiques, clinorhombiques et anorthiques les deux rayons sont extraordinaires.

Les cristaux appartenant au type quadratique et rhomboédrique sont dits *biréfringents à un axe*. Ils sont positifs lorsque le rayon extraordinaire est plus réfracté que le rayon ordinaire ; ils sont négatifs dans le cas contraire.

Le spath d'Islande et le cristal de roche, qui appartiennent l'un et l'autre au système rhomboédrique, offrent l'exemple de cristaux biréfringents à un axe. Lorsqu'on regarde une bougie, placée à distance, avec un prisme de quartz dont les arêtes prismatiques sont parallèles à l'axe, on percevra distinctement les images de deux bougies. Tout le monde sait qu'un cristal de spath placé sur une page d'écriture fait paraître une double image de chaque lettre.

On rappelle ici qu'on nomme *section principale* d'un cristal biréfringent tout plan contenant l'axe optique et perpendiculaire à une face naturelle ou artificielle du cristal.

Si l'on fait tomber un rayon lumineux normalement sur une lame à faces parallèles, taillée perpendiculairement à l'axe cristallographique dans un cristal biréfringent, spath ou cristal de roche, ce rayon se propageant dans la direction de l'axe, ne se bifurquera pas. Cette propriété importante a fait donner à cette direction le nom d'axe optique. De fait ce dernier coïncide avec l'axe cristallographique.

Polarisation. — La lumière qui a traversé un milieu biréfringent a perdu, par le fait même de cette transmission, les caractères de la lumière naturelle : elle a acquis des propriétés nouvelles découvertes par Malus. On la dit *polarisée.*

La lumière se polarise dans les conditions suivantes :

1° Par réflexion ; 2° par réfraction simple ; 3° par double réfraction.

Polarisation par réflexion. — Lorsqu'on reçoit un faisceau lumineux sur une glace, sous une incidence de 35°25′ *avec la surface réfléchissante,* le rayon réfléchi est polarisé : on peut s'en assurer en le recevant sous la même incidence sur une seconde glace mobile autour d'un axe représenté par la direction du rayon réfléchi. Dans le cas où le second plan d'incidence coïncide avec le premier, le rayon réfléchi est transmis avec un maximum d'éclat. Dans le cas au contraire où le second plan d'incidence est perpendiculaire au premier, le rayon réfléchi par la première glace ne subit aucune réflexion par la seconde : il est éteint. C'est là une des propriétés de la lumière polarisée. On nomme plan de polarisation, le plan dans lequel le faisceau a été réfléchi par la première glace. Celle-ci est le polariseur, la seconde qui nous a servi à caractériser le rayon polarisé est l'analyseur.

Polarisation par réfraction simple. — Un faisceau lumineux qui tombe sur une glace à faces parallèles, sous l'angle de polarisation, se réfracte en partie. Le rayon qui se réfracte perpendiculairement au rayon réfléchi (Brewster), et qui émergera parallèlement à sa direction première, est lui-même polarisé, mais le plan de polarisation est perpendiculaire au plan d'incidence, et, par conséquent, au plan de polarisation du rayon réfléchi.

Qu'on reçoive le rayon émergent sur une seconde glace qui servira d'analyseur, ce rayon ne subira aucune réflexion si le plan d'incidence sur la seconde glace est normal au plan d'incidence sur la première ; mais dans ces conditions ce rayon sera réfracté tout entier. Il sera réfléchi, au contraire, et ne sera point transmis à travers la seconde glace, lorsque le plan d'incidence sur cette dernière est parallèle au plan d'incidence sur la première. Dans ce dernier cas le rayon réfracté prendra son minimum d'éclat.

La direction du plan de polarisation peut donc être définie à volonté soit par les propriétés du rayon réfléchi, soit par celles du rayon réfracté : ce plan coïncide avec le plan d'incidence lorsque le

rayon réfléchi est transmis avec un maximum d'éclat; il coïncide avec le plan d'incidence lorsque le rayon réfracté sera transmis avec un minimum d'éclat. La seule position de l'analyseur permet donc de déterminer la direction du plan de polarisation. La réfraction à travers une seule lame de verre est loin de polariser la lumière avec une énergie suffisante. Pour obtenir une polarisation plus complète on fait usage d'une série de lames superposées qui constituent ce qu'on nomme une *pile de glaces*.

Polarisation par double réfraction. — Les deux rayons ordinaire et extraordinaire qui se bifurquent au sortir d'un milieu biréfringent tel que le spath d'Islande, sont polarisés l'un et l'autre, le premier dans le plan de la section principale, le second dans un plan perpendiculaire à cette section. Si l'on reçoit ces deux rayons sur un second spath, ils ne se bifurquent, comme feraient deux rayons de lumière naturelle, que dans certaines positions relatives des deux spaths. Lorsque les sections principales de ces derniers coïncident ou sont croisées à angle droit, les deux rayons ne se bifurquent plus et ne donnent chacun qu'une seule image. Considérons d'abord le rayon ordinaire: si les deux sections principales coïncident, il donnera un nouveau rayon et par conséquent une image ordinaire, l'extraordinaire sera éteinte; si les deux sections principales sont croisées à angle droit, il donnera un nouveau rayon extraordinaire et par conséquent une image extraordinaire, l'ordinaire sera éteinte.

Si l'on fait tomber maintenant sur le second rhomboèdre le rayon extraordinaire transmis par le premier, on observera des phénomènes analogues, seulement l'extinction du nouveau rayon ordinaire correspond au croisement des sections principales, et l'extinction du nouveau rayon ordinaire correspond à leur parallélisme.

Dans les positions intermédiaires, quatre rayons seront transmis, mais avec une intensité variable, suivant l'orientation des deux spaths. Un spath peut servir d'analyseur : la direction du plan de polarisation sera marquée, en effet, par l'extinction de l'une ou de l'autre image, comme nous venons de le voir.

Prisme de Nicol. — On donne une forme très commode à un tel analyseur, à l'aide d'une disposition qui permet d'éliminer, sans écran, un des rayons transmis par un spath. Pour cela, on le scie en deux, suivant un plan perpendiculaire à la section principale, et l'on réunit de nouveau les deux moitiés dans leur position première, en les collant avec du baume de Canada, substance transparente et dont

l'indice de réfraction est compris entre celui du rayon extraordinaire et celui du rayon ordinaire. Dans ces conditions, si l'incidence sur cette couche atteint une valeur convenable, le rayon ordinaire subit la réflexion totale et est renvoyé latéralement, tandis que le rayon extraordinaire est transmis librement et émerge parallèlement à la direction qu'il avait en entrant.

Tourmaline. — Parmi les cristaux biréfringents, la tourmaline, ordinairement colorée en vert ou en brun, possède une propriété dont on a tiré un parti avantageux en optique. Une plaque de ce minéral, taillée parallèlement à l'axe, dédouble un rayon de lumière naturelle en deux rayons polarisés dans des directions rectangulaires et qui sont absorbés d'une façon fort inégale par le cristal lui-même ; le rayon ordinaire étant absorbé plus énergiquement que le rayon extraordinaire, ce dernier est seul transmis si la plaque est suffisamment épaisse. Une lame de tourmaline taillée parallèlement à l'axe peut donc servir à volonté de polarisateur ou d'analyseur. Le plan de polarisation du rayon transmis est perpendiculaire à la section principale. Il est parallèle à la section principale ou à l'axe de la tourmaline lorsque le rayon transmis par la plaque servant d'analyseur, possède son minimum d'éclat.

Deux lames de tourmaline superposées laissent passer le rayon extraordinaire lorsque les axes des deux lames sont parallèles ; elles l'éteignent complètement, lorsqu'ils se croisent à angle droit. Ajoutons que deux nicols croisés produisent le même effet. Le premier est le polarisateur, le second l'analyseur, et lorsque l'extinction se produit le plan de polarisation est parallèle à la section principale de ce dernier.

Telles sont les principales propriétés des rayons polarisés. Le phénomène lui-même de la polarisation et les effets qu'il produit sont interprétés d'une façon satisfaisante par la belle conception de Fresnel sur la nature et le mode de propagation de la lumière. On sait que, d'après cette théorie, la lumière est engendrée et transmise par un mouvement vibratoire de l'éther, fluide extrêmement subtil et élastique qui remplit les espaces célestes et les vides interatomiques de tous les corps. Ce mouvement vibratoire se propage, comme le son, dans des directions rectilignes, mais contrairement à ce qui se passe dans les milieux élastiques qui transmettent le son, les mouvements des molécules éthérées sont *perpendiculaires* à ces directions. Ainsi la lumière se propageant suivant la ligne BC fig. 90, les mou-

vements vibratoires des molécules éthérées ont lieu sur place, en quelque sorte, dans une direction perpendiculaire à BC, et celles-ci, à un moment donné, sont situées de part et d'autre de BC à des distances croissantes et décroissantes, qui sont représentées par les ordonnées *ab*, *cd*, *ef*, etc., élevées sur la ligne BC, considérée comme ligne des abscisses.

Ces mêmes ordonnées représentent aussi les diverses phases du mouvement vibratoire par lesquelles passe successivement chaque molécule éthérée, *ab* étant la phase *maxima*.

Tous ces mouvements s'exécutent dans le plan de la figure B*a*C. Un tel rayon est dit polarisé, et cette polarisation est *rectiligne*, car chaque molécule parcourt un chemin rectiligne *ab*, *cd*, *ef*, etc. Cette simplicité ne se retrouve pas dans les mouvements qu'exécutent les molécules éthérées autour d'un rayon de lumière ordinaire ; ces

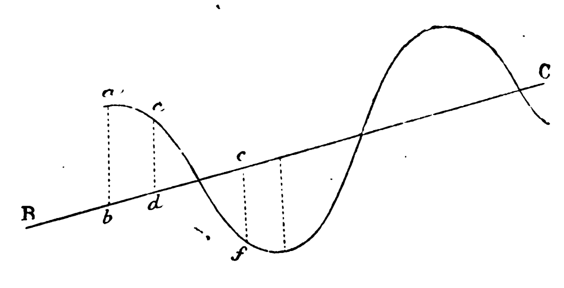


Fig. 76.

mouvements ont lieu successivement et dans une succession très rapide, dans *tous les plans* autour de la ligne BC, de telle sorte que le plan de vibration se trouve à tour de rôle dans toutes les directions imaginables. Et de fait, si l'on fait varier très rapidement la direction du plan de vibration dans un rayon polarisé rectilignement, on constate que ce rayon ainsi modifié joue le rôle d'un rayon de lumière naturelle. Le rôle des appareils polarisateurs consiste précisément à ramener ces mouvements vibratoires multiples dans deux directions rectangulaires. Ainsi, lorsque le faisceau lumineux se polarise par réflexion simple, et par réfraction sur une glace (p. 192), les plans de polarisation du rayon réfléchi et du rayon réfracté sont croisés à angle droit ; le plan de vibration du rayon réfléchi est perpendiculaire au plan d'incidence ou de polarisation, et les molécules éthérées qui vibrent passent alternativement à droite et à

gauche de ce plan; le plan de vibration du rayon réfracté est au contraire parallèle au plan d'incidence.

Ces plans de vibration, on le conçoit, peuvent rencontrer sous des incidences très diverses le plan d'incidence d'un miroir analyseur ou la section principale d'un nicol ou d'une tourmaline, et selon la valeur de ces angles les mouvements vibratoires de l'éther seront transmis plus ou moins facilement.

Polarisation rotatoire. — Nous avons vu plus haut que deux nicols croisés ne laissent passer aucune lumière. Un faisceau de lumière monochromatique ne pourra donc pas émerger dans ces conditions.

Que l'on interpose maintenant entre les deux nicols une lame de quartz à faces parallèles taillée perpendiculairement à l'axe, l'extinction cesse aussitôt et une lumière plus ou moins vive apparaît. Pour l'éteindre de nouveau, il faudra tourner le second nicol dans sa monture d'un certain nombre de degrés soit à droite, soit à gauche, suivant les échantillons de quartz. Avant l'interposition de la lame de quartz, les sections principales des deux nicols étaient croisées à angle droit : elles ne le sont plus maintenant, et la lame de quartz a produit le même effet qu'eût produit, en son absence, la déviation de la section principale et du plan de polarisation du nicol polariseur d'un nombre de degrés égal à celui de la rotation de l'analyseur. De fait, ce plan de polarisation a tourné. De là le nom de *polarisation rotatoire*, qu'on a donné aux phénomènes que produisent, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, le quartz et divers autres corps doués des mêmes propriétés.

On nomme *dextrogyres* les substances qui dévient le plan de polarisation à droite, *lévogyres* celles qui le dévient à gauche. Parmi les échantillons de quartz, les uns sont dextrogyres, les autres lévogyres, et cette différence est en rapport avec un mode particulier de l'hémiédrie, l'hémiédrie non superposable. Herschel a prouvé le premier que le quartz hémièdre à gauche est lévogyre et que le quartz hémièdre à droite est dextrogyre. Cette corrélation entre le pouvoir rotatoire et l'hémiédrie non superposable a été surtout mise en lumière par les travaux classiques de M. Pasteur sur les acides tartriques. Le paratartrate double de soude et d'ammoniaque forme de beaux cristaux orthorhombiques, dont les uns portent des faces hémièdres à gauche, les autres à droite. Or, M. Pasteur a reconnu que la solution des cristaux gauches tourne le plan de polarisation à

gauche, et que la solution des cristaux droits le dévie à droite. Du premier, il a retiré l'acide tartrique gauche, du second l'acide tartrique droit, qui est l'acide ordinaire ; en se combinant par poids égaux, ces deux acides reconstituent l'acide paratartrique inactif par compensation.

Les phénomènes de la polarisation rotatoire découverts par Arago ont été principalement étudiés sur le quartz, par Biot, qui a formulé les propositions suivantes :

1° La rotation du plan de polarisation est proportionnelle à l'épaisseur de la lame de quartz.

2° Pour d'égales épaisseurs, la déviation est la même, dans les échantillons dextrogyres et lévogyres, de telle sorte que le pouvoir rotatoire d'une lame dextrogyre est exactement compensé par une lame lévogyre d'égale épaisseur et superposée à la première ; il en résulte que le pouvoir rotatoire d'un nombre quelconque de lames dextrogyres et lévogyres superposées est égal à la somme algébrique des rotations propres à chacune d'elles.

3° La rotation produite par une lame d'une épaisseur donnée varie avec la réfrangibilité de radiation : elle est, à peu de chose près, inversement proportionnelle aux carrés des longueurs d'onde. Une lame d'un millimètre d'épaisseur dévie le plan de polarisation de 17°,496 pour le rouge le moins réfrangible, et 44°,083 pour le violet extrême.

Il résulte de cette dernière proposition que, si l'on substitue la lumière blanche à un faisceau monochromatique dans l'expérience indiquée plus haut (page 196), le croisement des nicols ne produira plus l'extinction totale de la lumière, car l'angle de rotation de l'analyseur, qui conviendra à l'extinction d'un rayon d'une réfrangibilité donnée, ne conviendra plus à celle des autres rayons. Une certaine quantité de lumière traversera donc l'analyseur, et dans cette lumière, les radiations éteintes feront nécessairement défaut : elle présentera donc diverses colorations suivant la valeur de l'angle de rotation de l'analyseur.

Les teintes variables dont se colore l'image transmise à mesure que l'on fait varier la position du nicol analyseur sont évidemment complémentaires de celles qui ont été éteintes. Supposons que le jaune soit éteint, l'image transmise présentera la teinte violacée, complémentaire du jaune, et cette teinte possède la propriété de passer brusquement à des nuances fort différentes pour de très petits déplace-

cements de l'analyseur. Voilà pourquoi on la nomme *teinte de passage* ou *teinte sensible*. Cette particularité, que l'on met à profit dans divers instruments d'optique, est en rapport avec les différences que l'on constate dans l'intensité lumineuse des diverses parties du spectre. La partie moyenne où le jaune domine est de beaucoup la plus éclatante. Lorsqu'elle est éteinte, le bléu violacé complémentaire présente une intensité relativement faible; mais, dans ce cas, un léger écart de l'analyseur, soit d'un côté soit de l'autre, fera entrer dans l'image une petite quantité des rayons les plus brillants du spectre, qui renforceront sensiblement la teinte complémentaire. Si le déplacement introduit des rayons moins réfrangibles que le jaune, l'image recevra une addition de rouge et se colorera en *fleur de pêcher;* en recevant des rayons plus réfrangibles, par un déplacement en sens inverse, elle virera au *bleu lavande:* ainsi des nuances teintées de rouge ou de bleu et facilement perceptibles succéderont à une teinte violacée relativement peu intense.

L'œil est très sensible à ces variations de teinte, qu'il apprécie plus sûrement que l'extinction d'un rayon monochromatique, laquelle sert à reconnaître dans les appareils ordinaires la polarisation, et à fixer la direction du plan de polarisation. Aussi a-t-on tiré parti des propriétés du quartz qui viennent d'être exposées, pour la construction de polariscopes très sensibles. Une lame de quartz perpendiculaire à l'axe n'agit pas, en effet, sur la lumière naturelle; mais, lorsqu'elle reçoit de la lumière polarisée, elle dévie le plan de polarisation, et cela inégalement pour les rayons de réfrangibilité diverse. Si, dans ces conditions, on reçoit le faisceau transmis sur un prisme de spath, on verra apparaître deux images présentant des teintes complémentaires; si l'on se contente de le recevoir sur un second nicol, on verra apparaître de vives couleurs dont la teinte variera, pour une épaisseur donnée de la lame de quartz, suivant la position de la section principale de l'analyseur. Dans ce dernier cas, on trouvera sans difficulté la direction du plan de polarisation en examinant à quelle position de l'analyseur correspond la teinte sensible.

On admet que la déviation que fait subir le quartz au plan de polarisation est en rapport avec la structure dissymétrique des molécules cristallines de cette substance, structure qui est celle du cristal entier et qu'on a indiquée plus haut. D'autres substances minérales, en petit nombre, présentent une structure dissymétrique semblable et exercent sur la lumière polarisée une action du même

genre que le quartz. Tels sont le cinabre, le chlorate et le bromate de sodium cristallisés. Ces deux dernières substances sont des sels solubles dans l'eau, et, chose curieuse, leur solution est inactive. On en conclut que le pouvoir rotatoire était lié à la structure dissymétrique des molécules cristallines qui sont des agrégations de molécules chimiques.

Ce n'est pas à une dissymétrie du même ordre qu'on peut attribuer le pouvoir rotatoire des corps amorphes liquides ou gazeux. On connaît en effet un grand nombre de substances tirées du règne organique et qui dévient le plan de polarisation, dans les conditions qui viennent d'être indiquées. Les unes sont amorphes, comme l'amidon, la dextrine; d'autres sont cristallisées, telles que les sucres, les acides tartrique, malique, les alcaloïdes naturels; mais leurs solutions sont actives comme les cristaux dissymétriques eux-mêmes; d'autres enfin sont liquides, telles que les essences de térébenthine, de citron, de lavande, etc. Ici plus d'édifice cristallin : les vibrations lumineuses ne rencontrent que des molécules chimiques orientées d'une façon quelconque et qui ne peuvent les influencer qu'en vertu d'une dissymétrie propre, c'est du moins l'hypothèse énoncée en termes généraux par Biot et Delafosse et soutenue depuis par M. Pasteur. MM. A. Le Bel et Van t'Hoff ont essayé de la préciser en rattachant la dissymétrie dont il s'agit aux idées qui ont cours aujourd'hui sur la constitution des composés organiques. On sait qu'ils contiennent tous du carbone et que les atomes quadrivalents de cet élément ont la faculté de fixer chacun quatre éléments ou groupes d'éléments, comme une planète retient ses satellites. Concevons donc un atome de carbone entouré de ses quatre satellites, que nous pouvons supposer occuper les sommets d'un tétraèdre dont l'atome de carbone occuperait le centre de figure. Si, dans un tel système, les quatre éléments ou groupes sont identiques, la symétrie sera parfaite autour du noyau : elle pourra exister à droite et à gauche par rapport à un plan vertical passant par le centre et deux sommets, lorsque les éléments placés à droite et à gauche, aux deux autres sommets, seront identiques, mais elle cessera d'exister lorsque les quatre éléments seront différents. Dans ce dernier cas le système renferme un atome de carbone que M. Le Bel nomme *asymétrique*. Or, il admet, avec M. Van t'Hoff, que toutes les combinaisons organiques douées du pouvoir rotatoire renferment un tel atome de carbone. Prenons pour exemple l'acide tartrique, auquel on attribue la constitution :

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

L'atome de carbone de l'un des groupes CH.OH est asymétrique, car il est en rapports avec quatre éléments ou groupes différents, savoir :

$$H,\ OH,\ CO.OH,\ \begin{array}{l} CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Cette asymétrie sera exprimée par le schéma suivant :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ HO - C - CH(OH)CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

Ces développements suffisent pour donner une idée de la conception ingénieuse de MM. Le Bel et Van t'Hoff, qui prend aujourd'hui son principal point d'appui dans une série de faits où elle semblait être en défaut. Il existe en effet de nombreux composés organiques, à structure relativement simple, obtenus artificiellement, et qui, renfermant un atome de carbone asymétrique, sont pourtant dépourvus du pouvoir rotatoire. M. Le Bel, confiant dans la valeur de son idée, s'est demandé si ces composés ne seraient pas neutres par compensation, c'est-à-dire formés par un mélange à parties égales de deux corps actifs en sens inverse, l'un déviant à gauche, l'autre déviant à droite le plan de polarisation. Séparer l'un de l'autre les deux corps actifs, si différents au point de vue optique, si semblables par toutes les autres propriétés, est un problème presque insoluble. Tout ce que M. Le Bel a pu faire, c'est de détruire l'un en laissant subsister l'autre, et il s'est adressé pour cela, comme l'avait fait avant lui M. Pasteur, à ces organismes microscopiques dont le développement provoque certains phénomènes chimiques et qui sont les agents des fermentations proprement dites.

En faisant végéter certaines moisissures dans les mélanges dont il s'agit, il est parvenu à mettre en évidence le pouvoir rotatoire de l'un des composants, après avoir détruit l'autre. Grâce à cette méthode féconde, M. Le Bel a réussi à donner à sa conception de la dissy-

métrie moléculaire une confirmation expérimentale. Parmi les découvertes qu'on lui doit dans cet ordre d'idées, nous citerons celle de l'alcool amylique droit, du propylglycol actif, etc.

Les considérations qui viennent d'être exposées sont de nature à préciser les relations qui existent entre la structure des molécules chimiques et le pouvoir rotatoire qu'elles peuvent exercer, et qui a été nommé moléculaire par opposition à celui qui résulte de la dissymétrie des cristaux.

Les lois découvertes par Biot s'appliquent, dans leur ensemble, à ce nouveau genre de phénomènes. La déviation est proportionnelle à l'épaisseur de la couche lorsqu'il s'agit d'un liquide. Dans ce dernier cas on enferme le corps actif dans des tubes dont les deux extrémités sont fermées par des glaces à faces parallèles.

La déviation est pareillement proportionnelle à l'épaisseur de la couche traversée par la lumière lorsqu'il s'agit de la solution d'un corps actif, en supposant que le véhicule soit sans action. Mais ici un nouveau facteur intervient : la concentration du liquide. On constate que pour une même substance la déviation est d'autant grande que la solution est plus concentrée : de fait, pour des épaisseurs et des concentrations variables elle sera proportionnelle, *à la fois*, à l'épaisseur de la couche et à la quantité de matière active en solution.

On peut admettre que le rôle du liquide inactif se borne à écarter plus ou moins les molécules et à les maintenir à des distances déterminées.

On conçoit ainsi que la déviation soit en rapport avec la quantité de matière active qui existe en dissolution et par conséquent avec la densité de cette dernière. A cet égard Biot a fait observer que l'on pouvait comparer le pouvoir rotatoire de corps différents, à la condition d'admettre une convention relative à l'épaisseur et à la quantité de matière active placée sur le trajet de la lumière. Il a nommé pouvoir *rotatoire moléculaire ou spécifique* d'une substance, l'angle de déviation que produirait cette substance sous une épaisseur égale à 1 décimètre et avec une densité égale à l'unité.

Il est facile de déduire ce pouvoir rotatoire spécifique de la déviation observée, pour une certaine épaisseur, avec un liquide d'une concentration donnée. Soit α la déviation observée sous l'épaisseur l; pour l'épaisseur 1 la déviation sera $\frac{\alpha}{l}$. Quelle serait cette déviation pour une densité de la substance active supposée égale à 1 ? Soient p le

poids du corps actif, p' celui de son dissolvant, d la densité de la solution le volume de celle-ci sera $\frac{p+p'}{d}$. Ce sera aussi le volume de la substance active qui est uniformément répandue dans le liquide : la densité théorique actuelle de la substance active sera donc

$$\frac{p}{\frac{p+p'}{d}}=\frac{pd}{p+p'}.$$

Pour une densité égale à 1, la déviation qui était $\frac{\alpha}{l}$ pour l'unité d'épaisseur deviendrait donc

$$\frac{\alpha}{l}\cdot\frac{(p+p')}{pd}.$$

Cette expression, qui ne contient que des quantités accessibles à l'expérience, donne le pouvoir rotatoire moléculaire de la substance dissoute.

Saccharimètre. — En fait de polarimètre nous ne décrirons ici que le saccharimètre de Soleil et Dubosc, qui est fréquemment employé dans les laboratoires soit pour la détermination approximative du pouvoir rotatoire, soit, comme son nom l'indique, pour le dosage du sucre. Le principe de cet instrument est le suivant : On détermine l'épaisseur d'une lame de quartz de rotation inverse à celui de la substance dont on veut mesurer le pouvoir rotatoire et nécessaire pour contre-balancer exactement ce dernier. Comme on connaît la déviation produite par 1 millimètre de quartz sur le plan de polarisation, on pourra évaluer à volonté l'action en millimètres de quartz ou en degrés de rotation, qui serviront à la détermination du pouvoir rotatoire spécifique d'après la formule donnée plus haut.

Le saccharimètre se compose d'un tube T pouvant être fermé par des glaces à faces parallèles et destiné à recevoir le liquide, et de divers organes protégés par des tubes T' T'' qui sont disposés à chaque extrémité et dans l'axe du premier.

Ces organes sont :

N' un nicol qui sert de polariseur et un prisme à double réfraction G d'analyseur ; ils sont fixes et leurs sections principales sont perpendiculaires. Une plaque de quartz Q' dite ***biquartz*** ou ***quartz à deux rotations*** : elle est formée de deux hémidisques de quartz

de même épaisseur, taillés perpendiculairement à l'axe et juxtaposés suivant un diamètre commun, l'un deux appartenant à un cristal dextrogyre, l'autre à un cristal lévogyre. La déviation du plan de polarisation étant la même pour des quartz de même épaisseur, quel que soit le sens dans lequel elle s'effectue, les couleurs simples

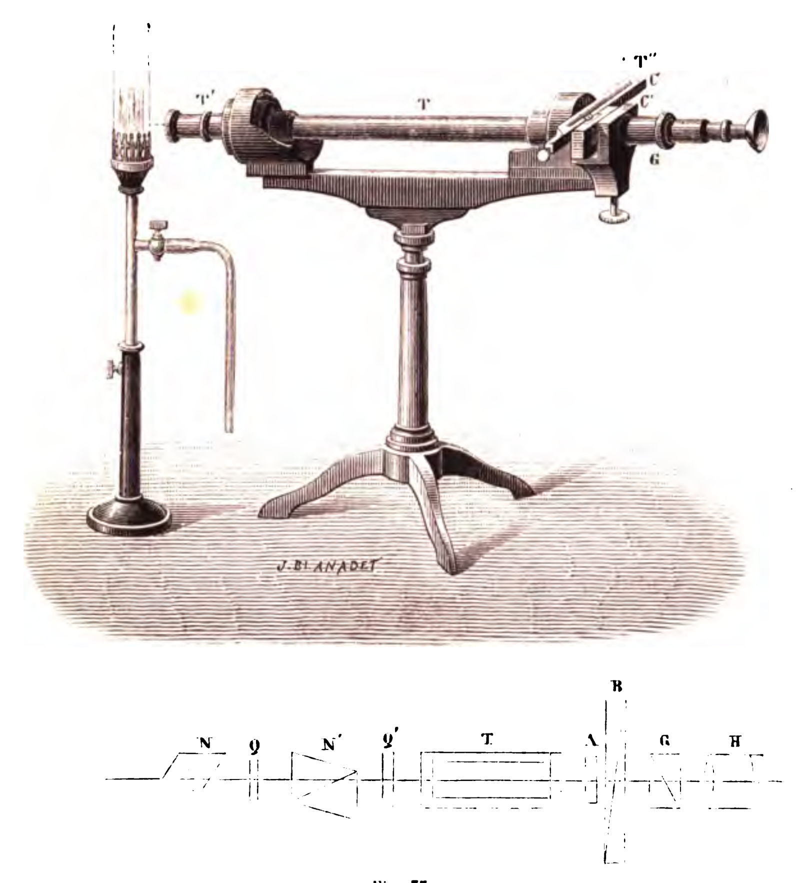


Fig. 77.

sont dispersées d'une façon symétrique par les deux hémidisques d'égale épaisseur; si donc on interpose ce biquartz entre les deux nicols les deux moitiés présenteront des colorations identiques, à la condition que les sections principales soient perpendiculaires ou parallèles entre elles. Pour produire la teinte sensible, la lame du biquartz devra offrir une épaisseur de $3^{mm},75$.

La teinte sensible est quelquefois modifiée par la coloration du liquide soumis à l'expérience ; d'autre part, certains yeux apprécient mieux les changements de coloration des deux hémidisques, avec d'autres nuances qu'avec la teinte bleu violacé. Pour remédier à ces inconvénients, MM. Soleil et Dubosc ont ajouté à leur appareil une pièce accessoire qu'ils nomment *producteur de la teinte sensible.* Elle se compose d'un prisme biréfringent achromatisé N et d'une lame de quartz Q fixée dans la même monture. Ce système peut recevoir un mouvement de rotation à l'aide d'une roue dentée et d'un bouton placé à portée de main de l'observateur : on l'amène dans une position telle que la coloration engendrée par la lame de quartz neutralise autant que possible celle du liquide, ou modifie la teinte sensible au gré de l'observateur.

Au-devant de l'analyseur on place une petite lunette de Galilée H qui permet de voir nettement la ligne verticale qui sépare les deux moitiés du biquartz.

L'appareil étant ainsi disposé, si le tube est vide ou rempli d'un liquide inactif, les deux demi-disques du biquartz apparaissent avec une teinte uniforme qui est la teinte sensible pour l'épaisseur indiquée. Mais si le liquide introduit dans le tube possède le pouvoir rotatoire, son action s'ajoutant à celle de l'un des demi-disques et se retranchant de l'autre, il en résulte une différence de coloration des deux hémidisques. Dans ces conditions l'appareil constitue un polariscope très sensible.

Mais lorsqu'il s'agit de mesurer l'intensité du pouvoir rotatoire, on a recours à une disposition fort ingénieuse imaginée par MM. Soleil et Dubosc : c'est le *compensateur*, appareil destiné, comme son nom l'indique, à compenser exactement la déviation du corps actif par une déviation inverse produite par un système de lames de quartz d'une épaisseur convenable. Pour cela on dispose entre l'analyseur et le tube T : 1° une plaque de quartz dextrogyre de 3 millimètres d'épaisseur A, 2° deux lames lévogyres B pouvant glisser l'une sur l'autre tout en conservant leurs faces parallèles, de façon à représenter une seule lame d'épaisseur variable. Chacune de ces lames de quartz consiste en un prisme dont la base est un rectangle, le grand côté de ce dernier étant perpendiculaire à l'axe optique. Elles sont achromatisées et se touchent par les faces opposées à l'angle dièdre droit, lesquelles glissent l'une sur l'autre par le jeu d'un pignon commandant une double crémaillère sur laquelle les prismes sont assujettis. La

figure montre la disposition de ces lames. Pour une épaisseur de 3 millimètres le système de ces deux lames compensera exactement l'action de la plaque de quartz dextrogyre. Pour une épaisseur moindre l'action de cette dernière sera prépondérante; pour une épaisseur plus grande ce sera au contraire l'action lévogyre du double prisme qui l'emportera de cette façon, le système compensateur pourra neutraliser dans le premier cas l'action d'une substance lévogyre contenue dans le tube, dans le second celle d'une substance dextrogyre, et la déviation que la substance active aura produite sera égale et de signe contraire à celle qui correspond à la différence de l'épaisseur des deux plaques dextrogyre et lévogyre. Cette différence est évaluée, dans l'appareil Soleil et Dubosc, en centièmes de millimètre de quartz.

Voici comment : Sur la monture de l'une des lames (la plaque lévogyre *c*) est fixée une échelle graduée; un index est tracé sur la monture de la seconde *c'*. Quand l'index coïncide avec le 0° de l'échelle, le système compensateur est neutre, ce qui veut dire que la substance dans le tube est inactive; il indique, au contraire, une action dextrogyre ou lévogyre de cette substance, selon qu'on a amené l'index à droite ou à gauche du 0° pour produire la compensation.

Chaque degré indiquant, comme nous l'avons dit, une variation d'un centième de millimètre dans l'épaisseur totale du double prisme, la division 100 représente une lame de quartz d'un millimètre d'épaisseur. Ces degrés sont des degrés saccharimétriques. Pour les transformer en degrés du cercle on les multiplie par 0,2167 : on obtient ainsi des dixièmes de degrés, qu'il est facile de réduire en minutes. De cette déviation le pouvoir rotatoire se déduit à l'aide de la formule indiquée page 202.

Pour déduire des degrés saccharimétriques la proportion de sucre contenue dans la solution, il faut se rappeler un chiffre qui a été déterminé par l'expérience : chaque degré saccharimétrique correspond à $0^{gr},1635$[1] de sucre de canne dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, ou à $1^{gr},635$ par litre.

Le sucre de diabète et le sucre de lait possèdent une action dextrogyre plus faible que celle du sucre de canne : chaque degré saccharimétrique représente $2^{gr},239$ de glucose par litre et $2^{gr},019$ de sucre de lait par litre.

1. Plus exactement $0^{gr},162$.

LOIS QUI RÉGISSENT LES COMBINAISONS CHIMIQUES

Les combinaisons chimiques s'effectuent suivant des proportions définies. C'est là une des vérités les mieux établies de la philosophie naturelle. La loi des proportions définies comprend deux ordres de faits. Premièrement les rapports pondéraux suivant lesquels les corps se combinent sont fixes pour chaque combinaison ; en second lieu les nombres qui expriment ces rapports sont proportionnels entre eux pour les combinaisons les plus diverses. Il importe d'établir le sens de ces propositions.

1° Considérons le cas où deux corps simples s'unissent entre eux pour former une combinaison donnée. Tant que celle-ci existe et quelles que soient les quantités qui aient réagi, le rapport pondéral entre ses deux éléments demeurera absolument constant ; les plus petites particules, comme la masse tout entière, renfermeront de ces éléments des poids rigoureusement proportionnels et aucune circonstance physique de pression ou de température n'est capable de modifier ces rapports de poids. Cela est vrai pour toutes sortes de combinaisons, les plus simples comme les plus compliquées. Cette fixité des rapports suivant lesquels les corps se combinent a été reconnue et admise comme une vérité il y a plus d'un siècle. Bergman en avait le sentiment sinon la conviction raisonnée ; en effet, les nombreuses analyses quantitatives qu'on lui doit eussent été sans objet et sans utilité s'il avait pu supposer que les combinaisons analysées étaient formées en proportions quelconques. Lavoisier énonça de la manière la plus formelle le fait de la constance des rapports suivant lesquels les corps se combinent. Dans chaque oxyde, dans chaque acide, disait-il, le rapport de l'oxygène au métal est fixe et il importe de déterminer exactement ce rapport.

On doit à S. L. Proust d'avoir définitivement établi et introduit dans la science le fait de la fixité des proportions chimiques. Berthollet avait admis que ces proportions peuvent varier, dans certains cas, entre certaines limites, et qu'elles ne deviennent fixes que dans les cas où une circontance physique, telle que l'insolubilité d'un corps, intervient dans la formation de ce dernier. A cette

assertion de Berthollet, Proust opposa le résultat de ses analyses du carbonate de cuivre, des deux oxydes d'étain, des sulfures de fer, du sulfure d'antimoine. Il a fait voir que dans tous ces composés le rapport en poids des éléments est constant ; il a fait remarquer, en outre, que dans le cas où deux corps simples sont capables de former plusieurs composés, en se combinant entre eux en diverses proportions, comme l'étain avec l'oxygène, le fer avec le soufre, on constate que dans chaque degré de combinaison le rapport dont il s'agit demeure invariable.

Cette grande vérité des proportions fixes a donc été conquise définitivement à partir de 1806. Mais les faits mis en lumière par Proust ne donnent qu'une idée incomplète de la loi suivant laquelle les corps se combinent : ils ont trait à des composés pris individuellement. Lorsqu'on compare ces composés par séries, on découvre un trait de plus, et, chose curieuse, il a été mis en lumière longtemps avant l'époque où Proust et Berthollet discutaient la loi de la fixité des combinaisons chimiques. Il est vrai que ces sulfures, ces oxydes dont le premier a fait les analyses présentent chacun une composition fixe, que les éléments y sont unis suivant des rapports invariables, mais ce n'est pas tout : l'analyse démontre de plus que les quantités des différents métaux qui s'unissent à un même poids de soufre présentent entre elles les mêmes rapports que les quantités des mêmes métaux qui s'unissent à un même poids d'oxygène. Indépendamment du fait de la fixité, il y a donc un autre fait, celui de la proportionnalité des quantités ou des poids des corps qui entrent en combinaison.

Cette loi de la proportionnalité entre les quantités des corps qui entrent en combinaison a été introduite dans la science par Richter. Bien qu'elle ait été énoncée sommairement, elle exige quelques nouveaux développements en raison de son importance.

Le point de départ des recherches de Richter est le fait connu de son temps de la permanence de la neutralité après la double décomposition de deux sels neutres. C'est lui qui a trouvé l'explication de ce fait et qui l'a énoncé clairement en disant que, d'une part, les différentes quantités de bases qui saturent un poids donné d'un acide sont proportionnelles aux différentes quantités des mêmes bases qui saturent le même poids d'un autre acide, et que, d'autre part les différentes quantités d'acides qui saturent un même poids d'une base sont proportionnelles aux différentes quantités d'acides

qui saturent le même poids d'une autre base. Ainsi, pour prendre un exemple, Richter ayant recherché les quantités de bases nécessaires pour saturer 1000 parties d'acide sulfurique, 1000 parties d'acide muriatique, 1000 parties d'acide nitrique, a reconnu que ces quantités de bases entrant dans ces trois séries de sels sont proportionnelles entre elles. Voici au surplus les nombres qu'il a donnés :

	Acide sulfurique (1000 p.)	Acide muriatique (1000 p.)	Acide nitrique (1000 p.)
Potasse	1606	2239	1145
Soude	1218	1699	867
Alcali volatil	638	889	453
Baryte	2224	3099	1581
Chaux	794	1107	565
Magnésie	616	858	438
Alumine	526	734	379

Ces chiffres sont loin d'être exacts, mais la loi de proportionnalité s'en dégage néanmoins. Elle reçoit une expression bien plus simple si, au lieu de rapporter les quantités des bases à 1000 parties de chaque acide, on les rapporte aux quantités d'acides saturant un même poids de base; en d'autres termes si, au lieu de rechercher les quantités de bases qui saturent poids *égaux* de différents acides, on recherche les quantités de bases qui saturent des quantités *proportionnelles* d'acides.

On reconnaît alors que les quantités de bases qui saturent 1000 parties d'acide muriatique, par exemple, sont exactement les mêmes que celles qui saturent 1394 d'acide sulfurique (cette dernière quantité d'acide sulfurique, d'après Richter). En conséquence, si l'on prend un poids de muriate de chaux (chlorure de calcium) renfermant 1000 d'acide muriatique et un poids de sulfate de potasse renfermant 1396 d'acide sulfurique et la même quantité de base que 1000 parties d'acide muriatique, le mélange de ces sels neutres donnera lieu à la formation de deux nouveaux sels pareillement neutres, le sulfate de chaux et le muriate de potasse (chlorure de potassium), par la raison que la quantité de chaux qui sature 1000 d'acide muriatique sature aussi 1394 d'acide sulfurique, et que la quantité de potasse qui sature 1394 d'acide sulfurique sature aussi 1000 parties d'acide muriatique.

Richter a donné le premier cette interprétation du fait de la

permanence de la neutralité : il a rattaché ce fait à une grande loi de la chimie qui porte justement son nom, mais qu'il n'a pu énoncer avec toute la précision désirable. Il a construit un grand nombre de séries analogues à celles qu'on a rappelées plus haut ; mais il ne s'est pas aperçu que toutes ces séries, dont chacune était rapportée à 1000 parties d'un acide ou d'une base, pouvaient être fondues en une seule — à la série des nombres proportionnels des acides et des bases rapportée à *un* de ces nombres pris pour unité, par exemple 1000 d'acide sulfurique. Cette série unique a été construite par son commentateur Fischer, ainsi que nous l'avons dit. Quoi qu'il en soit, la loi de proportionnalité ou la loi des proportions chimiques régit non seulement les combinaisons entre les acides et les bases, elle gouverne toutes les combinaisons chimiques, et peut être énoncée d'une façon générale dans les termes suivants : Soient A, B, C, D......; les quantités des corps qui s'unissent au poids P d'un autre corps pour former les composé AP — BP — CP — DP..... Soit Q la quantité d'un corps qui s'unit à A pour former le composé A Q.

Les quantités B, C, D s'uniront parallèlement à Q pour former les composés BQ — CQ — DQ.

La quantité P s'unira aussi à Q pour former le composé PQ.

Et de plus A—B—C—D—E s'uniront entre eux pour former les composés

AB, AC, AD, AE
BC, BD, BE
CD. CE
DE

Lorsqu'il s'agit de combinaisons entre corps simples, les quantités A—B—C—D—E—P—Q représentent ce qu'on nomme les nombres proportionnels, ou les équivalents chimiques. Les exemples suivants fixeront le sens de ces proportions. Prenons 100 grammes de mercure et combinons-les avec le chlore pour former du chlorure mercurique ou sublimé corrosif. L'expérience nous apprend que la quantité de sublimé qui renferme 100 grammes de mercure pèse $135^{gr},5$. — $35^{gr},5$ de chlore se sont donc unis à 100 grammes de mercure. Dans une solution de $135^{gr},5$ de sublimé plongeons maintenant une lame de cuivre. Au bout de quelque temps tout le mercure se sera précipité sur le cuivre et nous pourrons avec des précautions convenables en recueillir 100 grammes. La lame de

cuivre, débarrassée par la chaleur de tout le mercure, aura perdu de son poids 31^{gr},75, qui sont entrés en combinaison avec les 35^{gr},5 de chlore primitivement unis à 100 de mercure. Nous avons maintenant une solution verte de chlorure cuivrique ; plongeons-y une lame de zinc : à son tour le cuivre, 31^{gr},75, sera précipité et le zinc prendra sa place dans la solution. La lame de zinc aura diminué de 33 grammes qui se sont combinés à leur tour à 35^{gr},5 de chlore.

Ces 35^{gr},5 de chlore auront donc été unis successivement

à 100^{gr},00 de mercure,
à 31^{gr},75 de cuivre,
à 33^{gr},00 de zinc.

Prenons maintenant 33 grammes de zinc et plongeons-les dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique : ils se dissoudront en mettant en liberté un volume d'hydrogène qui, sec et dans les conditions normales de température et de pression, pèsera 1 gramme, et si nous cherchons la quantité de chlore qui se sera unie à 33 grammes de zinc, nous constatons que ce chlore pèse précisément 35^{gr},5. 100^{gr} de mercure, 31^{gr},75 de cuivre, 33^{gr} de zinc et 1^{gr} d'hydrogène s'équivalent donc par rapport à 35^{gr},5 de chlore.

Prenons maintenant 100 grammes de mercure et combinons-les avec l'oxygène[1] : l'oxyde mercurique formé pèsera 108 grammes ; 8 grammes d'oxygène s'unissent donc à 100 grammes de mercure. Ils s'uniront aussi

à 31^{gr},75 de cuivre pour former de l'oxyde cuivrique,
à 33^{gr},00 de zinc pour former de l'oxyde de zinc,
à 1^{gr},00 d'hydrogène pour former de l'eau,
à 35^{gr},50 de chlore pour former de l'anhydride hypochloreux.

Les nombres ci-dessus expriment donc les proportions suivant lesquelles l'hydrogène, l'oxygène, le chlore, le mercure, le cuivre, le zinc s'unissent entre eux : ce sont les équivalents de ces corps simples, ils sont rapportés à une unité qui est l'hydrogène.

Loi des proportions multiples. — La notion et la détermination des équivalents seraient d'une simplicité extrême si les éléments n'étaient unis, dans tous les composés chimiques, qu'en proportions simples et strictement équivalentes pour toutes les combinaisons. Il

1. Pour cela il suffira de les dissoudre dans l'acide nitrique et de chauffer modérément le nitrate formé : il restera de l'oxyde mercurique.

n'en est pas ainsi. Un seul et même corps peut s'unir à un autre corps en plusieurs proportions pour former des combinaisons à divers degrés ; et pour un même poids du premier corps les poids du second dans ces divers composés sont exactement multiples les unes des autres. C'est la loi des proportions multiples énoncée par Dalton (page 60 et suiv.).

Ainsi 14 d'azote s'unissent à 8, 16, 24, 32, 40 d'oxygène pour former les divers oxydes de l'azote. On a pris pour équivalent de ce dernier corps la quantité d'azote qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le protoxyde, et l'on dit alors que le protoxyde est formé de 1 équivalent d'azote et de 1 équivalent d'oxygène, que le bioxyde renferme pour 1 équivalent d'azote 2 équivalents d'oxygène, que l'acide azoteux anhydre en renferme 3, etc., relations de composition qui sont clairement indiquées par les formules

$$AzO, AzO^2, AzO^3, AzO^4, AzO^5.$$

Mais d'après le principe de l'équivalence, tel qu'il a été énoncé plus haut, 14 grammes d'azote qui s'unissent à 8 grammes d'oxygène devraient s'unir aussi à 1 gramme d'hydrogène équivalent à ces 8 grammes d'oxygène. Il n'en est rien; ces 14 grammes d'azote s'unissent à 3 grammes d'hydrogène, et les quantités d'azote qui s'unissent à des quantités équivalentes d'oxygène et d'hydrogène sont 14 et 4,66. On a été conduit à choisir pour l'équivalent de l'azote la quantité de ce corps qui s'unit à 1 équivalent d'oxygène, et non pas celle qui s'unit à 1 équivalent d'hydrogène. Généralement lorsqu'un corps simple peut former avec l'oxygène plusieurs degrés d'oxydation, on prenait pour équivalent la quantité de ce corps qui, unie à 8 grammes d'oxygène, formait le premier degré d'oxydation, le protoxyde. Et pourtant, en ce qui concerne le cuivre et le mercure, cette règle n'a pas été appliquée. On a pris pour équivalent du cuivre et du mercure les quantités de cuivre (31,75) et de mercure (100) qui, en s'unissant à 8 d'oxygène, forment le deuxième degré d'oxydation. On a considéré en effet les oxydes CuO et HgO comme des protoxydes et l'on a attribué aux premiers degrés d'oxydation de ces métaux la composition de sous-oxydes, Cu^2O et Hg^2O. On indiquera plus loin les considérations qui ont motivé cette dérogation à la règle. Il y en a d'autres. Quoi qu'il en soit, les exemples qu'on vient de citer montrent que le fait des proportions mutiples ne permet pas de maintenir strictement le principe de l'équivalence

des quantités des corps qui entrent en combinaison. En effet, les quantités 14 d'azote et 1 d'hydrogène, équivalentes par rapport à 8 d'oxygène, ne le sont plus entre elles, puisque 14 d'azote s'unissent à 3 d'hydrogène. On dit alors que la combinaison d'azote et d'hydrogène, l'ammoniaque, est formée de 1 équivalent d'azote et de 3 équivalents d'hydrogène.

Hypothèse des atomes. — Elle est née de la découverte des proportions multiples. On a exposé (page 60) comment Dalton a été conduit, au commencement de ce siècle, à envisager les rapports pondéraux suivant lesquels les corps se combinent comme représentant les poids relatifs de leurs dernières particules ou atomes. Il a envisagé le premier les combinaisons chimiques comme formées, par l'addition d'atomes élémentaires dont il a cherché à déterminer les poids relatifs, et ces poids il les a rapportés à celui de l'un d'eux, l'hydrogène, pris pour unité. Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, cette combinaison ne saurait s'effectuer que par l'addition d'atomes entiers : il en résulte que, la proportion de l'un des corps restant constante, celles du second doivent être exactement multiples l'une de l'autre. Mais ce qu'il importe de retenir, c'est que les poids atomiques de Dalton n'étaient autre chose que des nombres proportionnels ou des équivalents, car ils représentaient simplement les rapports pondéraux suivant lesquels les corps se combinent. A cette époque on pouvait donc regarder comme synonymes les expressions *poids atomiques*, *nombres proportionnels*, *équivalents*. Ce dernier mot est de Wollaston. Davy employait de préférence l'expression « nombres proportionnels ».

Le système des poids atomiques tel qu'il est adopté aujourd'hui et la notation qui en découle sont fondés sur la découverte de la loi des volumes, découverte de premier ordre que l'on doit à Gay-Lussac.

Lois de Gay-Lussac. — Les volumes des gaz qui se combinent sont entre eux dans des rapports très simples et le volume de la combinaison se trouve, de même, dans un rapport simple avec la somme des volumes des gaz composants.

Tel est l'énoncé des lois de Gay-Lussac, qui embrassent un très grand nombre de faits et qui ne souffrent aucune exception. Convenablement interprétées, elles sont devenues un des fondements de la théorie chimique.

Voici d'abord les faits, l'interprétation sera donnée plus loin.

2 vol. d'hydrogène s'unissent à	1 vol. d'oxygène pour former. .	2 vol. de vapeur d'eau.
2 vol. d'azote s'unissent à. . .	1 vol. d'oxygène pour former. .	2 vol. de protoxyde d'azote.
1 vol. d'azote s'unit à.	1 vol. d'oxygène pour former. .	2 vol. de bioxyde d'azote.
1 vol. d'azote s'unit à.	2 vol. d'oxygène pour former. .	2 vol. de peroxyde d'azote.
1 vol. de chlore s'unit à . . .	1 vol. d'hydrogène pour former.	2 vol. de gaz chlorhydrique .
2 vol. de chlore s'unissent à .	1 vol. d'oxygène pour former. .	2 vol. d'anhydride hypochloreux.
1 vol. d'azote s'unit à.	3 vol. d'hydrogène pour former.	2 vol. de gaz ammoniac.
2 vol. d'oxyde de carbone s'unissent à	2 vol. de chlore pour former. .	2 vol. de gaz phosgène.
2 vol. d'éthylène s'unissent à .	2 vol. de chlore pour former. .	2 vol. de vapeur de chlorure d'éthylène.

On le voit, il existe des rapports très simples, non seulement entre les volumes des gaz qui entrent en combinaison, mais entre ces volumes et celui qu'occupe le gaz ou la vapeur du corps composé. Et il convient de faire remarquer que les volumes des gaz composants se réduisent toujours à deux volumes après la combinaison. Cela est évident pour les sept premiers exemples choisis. Pour les deux derniers, on a considéré deux volumes d'oxyde de carbone et non pas un volume, et deux volumes d'éthylène, par la raison que la plus petite quantité d'oxyde de carbone et d'éthylène qui puisse exister répond à deux volumes. En effet, 1 volume d'oxyde de carbone ne renfermerait qu'un $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène correspondant à un $\frac{1}{2}$ atome, et l'on ne saurait admettre qu'une quantité d'oxyde de carbone représentée par $C_{\frac{1}{2}}O_{\frac{1}{2}}$ entre en combinaison. D'autre part, l'existence de l'éthylène chloré C^2H^3Cl, prouve que la formule de l'éthylène n'est pas divisible par 2. La formation du gaz phosgène et celle de la liqueur des Hollandais sont représentées par les équations suivantes, qui correspondent aux rapports volumétriques indiqués plus haut.

$$\underset{2\text{ vol.}}{CO} + \underset{2\text{ vol.}}{Cl^2} = \underset{2\text{ vol.}}{COCl^2}$$

$$\underset{2\text{ vol.}}{C^2H^4} + \underset{2\text{ vol.}}{Cl^2} = \underset{2\text{ vol.}}{C^2H^4Cl^2}$$

Loi d'Avogadro. — Ces deux volumes que forment après la combinaison les volumes des gaz composants renferment tout ce qu'il y avait de matériel dans ces derniers et représentent la molécule du gaz composé, c'est-à-dire la plus petite quantité de ce composé qui puisse exister à l'état libre. Ceci est la loi d'Avogadro (p. 81), laquelle peut être énoncée en ces termes : Volumes égaux de gaz ou de vapeurs renferment le même nombre de molécules. Et si l'on suppose qu'un atome d'hydrogène occupe un volume, les molécules

de tous les corps gazeux ou volatils occuperont deux volumes. Cette loi offre une grande généralité et une haute importance en chimie.

Pour l'immense majorité des combinaisons chimiques, elle ne souffre aucune contradiction, à la condition qu'on attribue à ces combinaisons leurs vrais poids moléculaires. Les preuves sont ici tellement abondantes qu'il est impossible de citer tous les exemples; on pourrait en réunir plusieurs milliers. On se bornera donc à indiquer les catégories de combinaisons qui obéissent à la loi d'Avogadro.

Ce tableau embrasse une multitude immense de combinaisons chimiques et est de nature à faire voir la grande généralité de la loi d'Avogadro, qu'Ampère a énoncée de son côté deux ans plus tard. Quelques cas nous que indiquerons plus loin semblent y faire exception, mais ce n'est là qu'une apparence, et il est permis de dire que les autres lois physiques que l'on considère comme fondamentales en chimie, la loi de Dulong et Petit, celle de l'isomorphisme, ne reposent pas sur un ensemble aussi imposant de faits, et par conséquent sur une base plus solide que la loi d'Avogadro.

		Un atome d'hydrogène occupant 1 volume
L'eau et les composés analogues, l'hydrogène sulfuré, etc.	H^2O	= 2 vol.
L'acide chlorhydrique et ses analogues.	H^2S	= 2 vol.
L'ammoniaque et ses analogues minéraux et organiques, les ammoniaques substituées, les corps organo-métalliques du type RX^3	H^3Az	= 2 vol.
Les oxydes et anhydrides du chlore, de l'azote, du soufre, du carbone . . .	Cl^2O	= 2 vol.
	ClO^2	= 2 vol.
	Az^2O	= 2 vol.
	AzO^2	= 2 vol.
	SO^2	= 2 vol.
	SO^3	= 2 vol.
	CO	= 2 vol.
	CO^2	= 2 vol
	COS	= 2 vol.
Tous les carbures d'hydrogène	CH^4	= 2 vol.
	C^2H^4	= 2 vol.
	C^2H^6	= 2 vol.
	C^2H^2	= 2 vol.
	C^6H^6	= 2 vol.
	$C^{10}H^8$	= 2 vol.
	$C^{10}H^{16}$	= 2 vol.
	$C^{14}H^{10}$	= 2 vol., etc., etc.

		Un atome d'hydrogène occupant 1 volume
Les chlorures, bromures, iodures des métalloïdes et des métaux	$BoCl^3$	= 2 vol.
	$SiCl^4$	= 2 vol.
	$PhCl^3$	= 2 vol.
	$PhCl^5$	= 2 vol.
	$AzCl^3$	= 2 vol.
	$SbCl^3$	= 2 vol.
	$PhOCl^3$	= 2 vol.
	$HgCl^2$	= 2 vol.
	Cu^2Cl^2	= 2 vol.
	$SnCl^4$	= 2 vol.
	Sn^2Cl^4	= 2 vol.
	Al^2Cl^6	= 2 vol.
	Fe^2Cl^6	= 2 vol., etc., etc.
Le sulfure mercurique.	HgS	= 2 vol.
Les alcools, glycols, phénols	C^2H^6O	= 2 vol.
Leurs anhydrides tels que	$(C^2H^5)^2O$	= 2 vol.
	C^2H^4O	= 2 vol.
Les acides organiques tels que l'acide acétique.	$C^2H^4O^2$	= 2 vol.
Leurs anhydrides — anhydride acétique .	$C^4H^6O^3$	= 2 vol.
— anhydride succinique	$C^4H^4O^3$	= 2 vol.
Leurs éthers tels que — acétate d'éthyle .	$C^2H^3O^2(C^2H^5)$	= 2 vol.
— acétate d'éthylène	$(C^2H^3O^2)^2C^2H^4$	= 2 vol.
— oxalate d'éthyle .	$C^2O^4(C^2H^5)^2$	= 2 vol., etc., etc

Exceptions apparentes à la loi d'Avogadro. — Les densités de tous les composés indiqués plus haut conduisent à une formule moléculaire répondant à deux volumes. Quelques corps semblent faire exception à cette règle et présentent une densité de vapeur correspondant à quatre volumes de vapeur; en d'autres termes, la vapeur de ces corps présente la moitié de la densité théorique correspondant à deux volumes. Ces corps sont les suivants :

Chlorhydrate d'ammoniaque et composés analogues, iodhydrate d'hydrogène phosphoré, carbonate d'ammonium, sulfure et sulfhydrate d'ammonium, trichlorure d'iode, calomel, chlorhydrate et bromhydrate d'amylène, hydrate de chloral, chlorure de pyrosulfuryle.

Pour la plupart de ces composés, on a réussi à démontrer que la vapeur qu'ils émettent n'est pas homogène, mais constitue un mélange de vapeurs de deux composants. Ainsi l'acide sulfurique proprement dit SO^4H^2 émet de la vapeur d'acide sulfurique anhydre et de la vapeur d'eau, qui peuvent coexister à l'état de mélange à la température élevée où l'acide sulfurique se volatilise et dont chacune occupe deux volumes.

$$SO^4H^2 = \underset{2\ vol.}{SO^3} + \underset{2\ vol.}{H^2O}$$

Il en est de même du chlorhydrate d'ammoniaque,

$$AzH^4Cl = \underset{2\ vol.}{HCl} + \underset{2\ vol.}{AzH^3}$$

du carbamate d'ammonium qui résulte de la combinaison du gaz carbonique avec le gaz ammoniac,

$$\underset{2\ vol.}{CO^2} + \underset{4\ vol.}{2AzH^3} = \underset{\text{Carbamate d'ammonium.}}{CO\left\langle\begin{matrix}OAzH^4\\AzH^2\end{matrix}\right.}$$

du sulfure et du sulfhydrate d'ammonium,

$$\underset{\text{Sulfure d'ammonium.}}{(AzH^4)^2S} = \underset{4\ vol.}{2AzH^3} + \underset{2\ vol.}{H^2S}$$

$$\underset{\text{Sulfhydrate d'ammonium.}}{AzH^4,SH} = \underset{2\ vol.}{AzH^3} + \underset{2\ vol.}{H^2S}$$

du calomel,

$$Hg^2Cl^2 = \underset{2\ vol.}{Hg} + \underset{2\ vol.}{HgCl^2}, \text{ etc., etc.}$$

En d'autres termes, on doit admettre que pour tous les corps énumérés plus haut, le point de décomposition ou de dissociation coïncide avec le point d'ébullition ou est situé au-dessous. Pour prouver qu'il en est ainsi, on a étudié certaines propriétés physiques des vapeurs dont il s'agit : leur couleur, leur diffusibilité. Ainsi H. Sainte-Claire Deville a constaté que le perchlorure de phosphore fournit une vapeur jaune, indice de la présence du chlore,

$$PhCl^5 = PhCl^3 + Cl^2,$$

que le bromochlorure de phosphore émet une vapeur rouge, couleur du brome,

$$PhCl^3Br^2 = PhCl^3 + Br^2.$$

On a fait voir que le chlorhydrate d'ammoniaque, en se diffusant à travers une surface poreuse, laisse transpirer en plus grande abondance l'élément le plus diffusible, l'ammoniaque (Pebal); que la vapeur d'acide sulfurique, en s'écoulant à travers un tube capillaire, laisse passer plus d'eau que d'acide sulfurique (Wanklyn et Erlenmeyer).

En ce qui concerne le sel ammoniac, la dissociation de sa vapeur

est rendue évidente par ce fait observé par M. Marignac que, la quantité de chaleur qu'il est nécessaire de fournir à ce sel pour le réduire en vapeur est tout à fait hors de proportion avec les moyennes des chaleurs de volatilisation de corps analogues et sensiblement égale à celle que ses principes constituants, gaz chlorhydrique et ammoniaque, dégagent en se combinant. N'est-il pas évident, en effet, que si l'on restitue au sel ammoniac sa chaleur de formation, on doit rendre ses éléments à la liberté?

Le fait de la dissociation du calomel en sublimé corrosif et en mercure métallique a été mis en évidence par MM. Erlenmeyer et A. Le Bel. Au contact d'un tube de platine traversé par un courant d'eau froide, cette vapeur laisse déposer du mercure sur le tube.

Dans d'autres cas, on a étudié la formation de la vapeur dans des conditions particulières. Ainsi, en faisant diffuser la vapeur du perchlorure de phosphore dans une atmosphère de trichlorure de phosphore, on a empêché sa dissociation et l'on a constaté qu'elle possède alors une densité double répondant à une condensation en deux volumes. MM. Engel et Moitessier ont fait une observation analogue avec l'hydrate de chloral. M. Wurtz a montré que la vapeur de ce dernier corps renferme de l'eau, en appliquant une méthode dont le principe avait été indiqué par M. Troost. L'oxalate neutre de potassium cristallisé avec deux molécules d'eau émet de la vapeur d'eau dans le vide barométrique à une température de 100° par exemple, jusqu'à ce que cette vapeur possède une certaine tension, qui est la tension de dissociation de l'oxalate de potassium hydraté pour cette température. Lorsque cette tension est atteinte, l'émission de vapeur d'eau et par conséquent la baisse de la colonne barométrique cessent. Si donc on introduit de l'oxalate de potassium hydraté dans de la vapeur d'hydrate de chloral maintenue à 100° dans un tube barométrique, le sel émettra de la vapeur d'eau si l'hydrate de chloral est une vapeur homogène; il n'en émettra pas si cette vapeur est un mélange de vapeur de chloral anhydre et de vapeur d'eau, à la condition toutefois que la tension de cette vapeur (qui est moitié de la tension totale) soit égale ou supérieure à la tension de dissociation de l'oxalate de potassium hydraté à 100°. Or, si l'on se place dans ces conditions, l'expérience prouve que l'oxalate de potassium ne perd pas d'eau.

Ces développements suffisent. On est en droit d'en conclure que les densités correspondant à 4 volumes de vapeur se rapportent à des

mélanges et non pas à des combinaisons intactes et que les exceptions à la loi d'Avogadro sont plus apparentes que réelles.

Conséquences de la loi d'Avogadro. — Son importance au point de vue de la fixation des poids moléculaires et des poids atomiques. — Volumes égaux des gaz et des vapeurs renferment le même nombre de molécules. Il en résulte que les poids de ces molécules sont proportionnels aux densités. En d'autres termes, si la molécule d'un gaz ou d'une vapeur occupe deux volumes, il suffira, pour obtenir le poids de cette molécule, de multiplier par deux la densité du gaz ou de la vapeur, cette densité exprimant le poids de l'unité de volume. Les densités des gaz ou des vapeurs sont ordinairement rapportées à celle de l'air prise pour unité. Comme l'unité à laquelle on rapporte les poids atomiques et les poids moléculaires est le poids d'un atome d'hydrogène, il convient, pour avoir la même unité, de rapporter les densités des gaz et des vapeurs à celle de l'hydrogène. Pour cela il suffit de multiplier les densités rapportées à l'air par le coefficient 14,44 qui est le rapport de la densité de l'air à celle de l'hydrogène. Les nombres ainsi obtenus exprimeront les poids de 1 volume de gaz ou des vapeurs. En les multipliant par deux on aura les poids de 2 volumes, c'est-à-dire les poids des molécules comparés à celui d'un atome d'hydrogène = 1. En d'autres termes, si l'atome d'hydrogène occupe 1 volume et pèse 1, les molécules des gaz et des vapeurs occuperont 2 volumes et leur poids sera égal au double de la densité rapportée à l'hydrogène. En effet, les unités de densité et de poids moléculaire étant les mêmes, les mêmes nombres exprimeront les doubles densités et les poids moléculaires. Il résulte de ce qui précède qu'étant donnée une densité de gaz ou de vapeur rapportée à l'air, il suffit de la multiplier par 28,88 pour avoir le poids moléculaire. Pour les corps gazeux ou volatils la détermination de ce poids se réduit donc à une simple détermination de densité.

Nous avons dit plus haut que les poids atomiques pouvaient être déduits dans certains cas des poids moléculaires. Il en est ainsi des poids atomiques du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du carbone, du silicium, du titane, de l'étain, du mercure, du plomb : ils peuvent être déduits des poids moléculaires des chlorures ou des éthylures correspondants. Prenons quelques exemples. Le poids moléculaire du chlorure de silicium donné par la double densité de vapeur est égal à 170 et l'analyse démontre que 170 de chlorure

de silicium renferment 142 = 4 × 35,5 de chlore et 28 de silicium. 28 est le poids atomique du silicium. Le poids moléculaire du zinc-éthyle $(C^2H^5)^2$ Zn est = 129, et l'analyse démontre que 129 de zinc-éthyle renferment 58 d'éthyle et 65 de zinc : 65 est le poids atomique du zinc.

Le poids moléculaire du chlorure mercurique, déduit de sa densité de vapeur, est 271, et l'analyse démontre que ces 271 de mercure renferment 71 = 2 + 35,5 de chlore et 200 de mercure; 200 est le poids atomique du mercure.

Le poids moléculaire du chlorure de phosphore déduit de sa densité de vapeur est 137,5. Or 137,5 de protochlorure de phosphore renferment 106, 5 = 3×35, 5 de chlore et 31 de phosphore; 31 est le poids atomique du phosphore.

Ces exemples montrent le parti qu'on peut tirer de la détermination de la densité de vapeur pour la fixation et surtout pour le contrôle des poids atomiques. L'exactitude de ces derniers est subordonnée à la correction des analyses, et l'on a vu dans ce qui précède comment l'analyse intervient dans ce genre de détermination. Mais l'analyse seule ne donne que la composition centésimale et ne fournit aucune donnée certaine sur la véritable valeur du poids atomique. Pour fixer ce dernier, les chimistes ont recours à diverses considérations; la plus sûre est tirée de la loi d'Avogadro.

On en trouvera de nombreux exemples dans le tableau suivant.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Tétrachlorure d'étain.	$SnCl^4$ = 2 vol.	9,199	265,7	259,8	**117,8** d'étain. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Tétréthylure d'étain	$Sn(C^2H^5)^4$ = 2 val.	8,021	231,6	233,8	**117,8** d'étain. 96 = 8 × 12 de carbone. 20 = 20 × 1 d'hydrogène.
Chlorure de zirconium	$ZrCl^4$ = 2 vol.	8,15	235,4	232	**90** de zirconium. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Chlorure de titane	$TiCl^4$ = 2 vol.	6,836	197,4	190	**48** de titane. 142 = 4 × 35 5 de chlore.
Chlorure de bore.	$BoCl^3$ = 2 vol.	3,942	113,7	117,5	**11** de bore. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore
Fluorure de bore.	$BoFl^3$ = 2 vol.	2,312	66,8	68,3	**11** de bore. 57,3 = 3 × 19,1 de fluor.
Bromure de bore.	$BoBr^3$ = 2 vol.	8,78	253,5	251	**11** de bore. 240 = 3 × 80 de brome.
Triméthylure de bore.	$Bo(CH^3)^3$ = 2 vol.	1,93	55,7	56	**11** de bore. 36 = 3 × 12 de carbone. 9 = 9 × 1 d'hydrogène.
Trichlorure d'antimoine.	$SbCl^3$ = 2 vol.	7,8	225,3	228,5	**122** d'antimoine. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore.
Triéthylure d'antimoine.	$Sb(C^2H^5)^3$ = 2 vol.	7,23	208,8	209	**122** d'antimoine. 72 = 6 × 12 de carbone. 15 = 15 × 1 d'hydrogène.
Tétrachlorure de vanadium . . .	$VaCl^4$ = 2 vol.	6,69	193	193,2	**51,2** de vanadium. 142 = 4 × 35,5 de chlore.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Triéthylarsine.	$(C^2H^5)^3As$ = 2 vol.	4,61	162	162	**75** d'arsenic. 72 = 6 × 12 de carbone. 15 = 15 × 1 d'hydrogène.
Gaz des marais.	CH^4 = 2 vol.	0,559	16,1	16	**12** de carbone. 3 d'hydrogène.
Chlorure de carbone	CCl^4 = 2 vol.	5,415	156,4	154	**12** de carbone. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Oxyde de carbone	CO = 2 vol.	0,967	29,9	28	**12** de carbone. 16 d'oxygène.
Gaz carbonique	CO^2 = 2 vol.	1,529	44,1	44	**12** de carbone. 32 = 2 × 16 d'oxygène.
Gaz chloroxycarbonique.	$COCl^2$ = 2 vol.	3,399	98,2	99	**12** de carbone. 16 d'oxygène. 71 = 2 × 35,5 de chlore.
Sulfure de carbone.	CS^2 = 2 vol.	2,645	76,4	76	**12** de carbone. 64 = 2 × 32 de soufre.
Chlorure de silicium	$SiCl^4$ = 2 vol.	5,939	171,5	170	**28** de silicium. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Fluorure de silicium	$SiFl^4$ = 2 vol.	3,57	103,0	104,4	**28** de silicium. 76,4 = 4 × 19,1 de fluor.
Silicium-éthyle.	$Si(C^2H^5)^4$ = 2 vol.	5,15	148,1	144	**28** de silicium. 96 = 8 × 12 de carbone. 20 = 20 × 1 d'hydrogène.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Tétrachlorure d'étain.	$SnCl^4$ = 2 vol.	9,199	265,7	259,8	**117,8** d'étain. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Tétréthylure d'étain	$Sn(C^2H^5)^4$ = 2 val.	8,021	231,6	233,8	**117,8** d'étain. 96 = 8 × 12 de carbone. 20 = 20 × 1 d'hydrogène.
Chlorure de zirconium	$ZrCl^4$ = 2 vol.	8,15	235,4	232	**90** de zirconium. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Chlorure de titane	$TiCl^4$ = 2 vol.	6,836	197,4	190	**48** de titane. 142 = 4 × 35 5 de chlore.
Chlorure de bore.	$BoCl^3$ = 2 vol.	3,942	113,7	117,5	**11** de bore. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore
Fluorure de bore.	$BoFl^3$ = 2 vol.	2,312	66,8	68,3	**11** de bore. 57,3 = 3 × 19,1 de fluor.
Bromure de bore.	$BoBr^3$ = 2 vol.	8,78	253,5	251	**11** de bore. 240 = 3 × 80 de brome.
Triméthylure de bore.	$Bo(CH^3)^3$ = 2 vol.	1,93	55,7	56	**11** de bore. 36 = 3 × 12 de carbone. 9 = 9 × 1 d'hydrogène.
Trichlorure d'antimoine.	$SbCl^3$ = 2 vol.	7,8	225,3	228,5	**122** d'antimoine. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore.
Triéthylure d'antimoine.	$Sb(C^2H^5)^3$ = 2 vol.	7,23	208,8	209	**122** d'antimoine. 72 = 6 × 12 de carbone. 15 = 15 × 1 d'hydrogène.
Tétrachlorure de vanadium . . .	$VaCl^4$ = 2 vol.	6,69	193	193,2	**51,2** de vanadium. 142 = 4 × 35,5 de chlore.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Triéthylarsine.	$(C^2H^5)^3As$ = 2 vol.	4,61	162	162	**75** d'arsenic. 72 = 6 × 12 de carbone. 15 = 15 × 1 d'hydrogène.
Gaz des marais.	CH^4 = 2 vol.	0,559	16,1	16	**12** de carbone. 3 d'hydrogène.
Chlorure de carbone	CCl^4 = 2 vol.	5,415	156,4	154	**12** de carbone. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Oxyde de carbone	CO = 2 vol.	0,967	29,9	28	**12** de carbone. 16 d'oxygène.
Gaz carbonique	CO^2 = 2 vol.	1,529	44,1	44	**12** de carbone. 32 = 2 × 16 d'oxygène.
Gaz chloroxycarbonique.	$COCl^2$ = 2 vol.	3,399	98,2	99	**12** de carbone. 16 d'oxygène. 71 = 2 × 35,5 de chlore.
Sulfure de carbone.	CS^2 = 2 vol.	2,645	76,4	76	**12** de carbone. 64 = 2 × 32 de soufre.
Chlorure de silicium	$SiCl^4$ = 2 vol.	5,939	171,5	170	**28** de silicium. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Fluorure de silicium	$SiFl^4$ = 2 vol.	3,57	103,0	104,4	**28** de silicium. 76,4 = 4 × 19,1 de fluor.
Silicium-éthyle.	$Si(C^2H^5)^4$ = 2 vol.	5,13	148,1	144	**28** de silicium. 96 = 8 × 12 de carbone. 20 = 20 × 1 d'hydrogène.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air.	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Protoxyde d'azote.	Az^2O = 2 vol.	1,527	44,1	44	28 = 2 × 14 d'azote. 16 d'oxygène.
Bioxyde d'azote..	AzO = 2 vol.	1,038	29,98	30	14 d'azote. 16 d'oxygène.
Ammoniaque	AzH^3 = 2 vol.	0,591	17,07	17	14 d'azote. 3 d'hydrogène.
Méthylamine.	CH^5Az = 2 vol.	1,08	31,19	31	14 d'azote. 12 de carbone. 3 d'hydrogène.
Hydrogène phosphoré.	PH^3 = 2 vol.	1,184	34,2	31	31 de phosphore. 3 d'hydrogène.
Protochlorure de phosphore. . .	PCl^3 = 2 vol.	4,742	136,9	137,5	31 de phosphore. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore.
Oxychlorure de phosphore. . . .	$POCl^3$ = 2 vol.	153,1	153,5	153,5	31 de phosphore. 16 d'oxygène. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore.
Hydrogène phosphoré.	PH^3 = 2 vol.	2,695	77,8	78	31 de phosphore. 3 d'hydrogène.
Chlorure d'arsenic.	$AsCl^3$ = 2 vol.	6,3006	181,9	181,5	75 d'arsenic. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore.
Iodure d'arsenic.	AsI^3 = 2 vol.	16,15	464,9	456	75 d'arsenic. 381 = 3 × 129 d'iode.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Eau	H^2O = 2 vol.	0,6235	18,0	18	**16** d'oxygène. 2 d'hydrogène.
Hydrogène sulfuré	H^2S = 2 vol.	1,1912	34,4	34	**32** de soufre. 2 d'hydrogène.
Gaz sulfureux	SO^2 = 2 vol	2,247	64,9	64	**32** de soufre. 32 = 2 × 16 d'oxygène.
Anhydride sulfurique	SO^3 = 2 vol.	2,765	79,8	80	**32** de soufre. 48 = 3 × 16 d'oxygène
Anhydride sélénieux	SeO^3 = 2 vol.	4,03	116	111	**79** de sélénium. 32 = 2 × 16 d'oxygène.
Chlorure de méthyle	CH^3Cl = 2 vol.	1,736	50,1	50,5	**35,5** de chlore. 12 de carbone. 3 d'hydrogène.
Bromure de méthyle	CH^3Br = 2 vol.	3,253	93,9	95	**80** de brome. 12 de carbone. 3 d'hydrogène.
Acide iodhydrique	HI = 2 vol.	4,443	128	128	**127** d'iode. 1 d'hydrogène.
Iodure de méthyle	CH^3I = 2 vol.	4,883	141	142	**127** d'iode. 12 de carbone. 3 d'hydrogène.
Fluorure de méthyle.	CH^3Fl = 2 vol.	1,186	34,1	34,1	**19,1** de fluor. 12 de carbone. 3 d'hydrogène.

Constitution moléculaire des corps simples. — La loi d'Avogadro s'applique non seulement aux combinaisons chimiques gazeuses ou volatiles, elle régit aussi les gaz et les vapeurs des corps simples, dont elle offre le moyen de déterminer la constitution moléculaire. On admet aujourd'hui que tous les corps sont formés de molécules plus ou moins complexes et que, à l'état gazeux, ces molécules répandues en égal nombre dans volumes égaux sont placées à des distances immenses par rapport à leurs dimensions, mais sensiblement égales pour les divers gaz ou vapeurs. Aussi bien la chaleur en agissant sur ces gaz ou vapeurs leur fait éprouver, à peu de chose près, les mêmes changements de volume pour les mêmes variations de température, et ils se dilatent ou se contractent à peu près de même sous l'influence des mêmes changements de pression. Si donc, conformément à l'énoncé donné plus haut, la molécule des corps composés occupe deux volumes (en supposant qu'un atome d'hydrogène occupe 1 volume), nous devons admettre aussi que les molécules des corps simples occupent deux volumes, à l'état de gaz ou de vapeur.

Gerhard a admis le premier que l'hydrogène et le chlore devaient être considérés comme formés, à l'état libre, de deux atomes unis l'un à l'autre. Le chlore, disait-il, est du chlorure de chlore et l'hydrogène de l'hydrure d'hydrogène, et la combinaison des deux gaz résulte d'un échange d'atomes, c'est-à-dire d'une double décomposition :

$$\underset{\text{2 vol. d'hydrogène.}}{HH} + \underset{\text{2 vol. de chlore.}}{ClCl} = \underset{\text{4 vol. de gaz chlorhydrique.}}{2HCl}$$

La même conception doit s'appliquer à d'autres corps simples tels que l'oxygène, le soufre, l'azote, le brome, l'iode. Les molécules de ces corps occupent deux volumes et sont formées chacune de deux atomes ; selon une expression d'abord employée par Gmelin, on les qualifie de *diatomiques*. On a groupé dans le tableau suivant les corps simples qui présentent cette constitution moléculaire.

NOMS DES CORPS SIMPLES	Densités rapportées à l'hydrogène	Poids atomiques (poids de 1 vol.)	Doubles densités	Poids moléculaires	Constitution de la molécule
Hydrogène.	1	1	2	2	H^2
Chlore.	35,66	35,5	71,32	71	Cl^2
Brome.	80	80	160	160	Br^2
Iode.	127	127	254	254	I^2
Oxygène.	15,96	16	31,92	32	O^2
Soufre.	31,8	32	63,6	64	S^2
Azote.	14,02	14	28,04	28	Az^2

Le soufre qui fait partie de ce groupe de corps simples ne présente sa constitution moléculaire normale qu'à une température élevée. A 500° il offre une densité trois fois plus forte qu'à 1000° environ, ce qui répond à une condensation de 6 atomes ou de 3 molécules en 2 volumes. A cette température la vapeur de soufre est hexatomique. On pourrait dire que c'est là un cas de polymérie. Une chaleur plus forte résout ce système moléculaire compliqué en 3 molécules.

L'ozone, qui est un corps simple, puisque la chaleur le résout en oxygène pur, présente avec une constitution plus simple une particularité semblable.' Sa molécule O^3 résulte de la condensation de 3 volumes d'oxygène en deux.

Les vapeurs de phosphore et d'arsenic offrent un autre état de condensation. Leur densité comparée à celle de l'hydrogène est de 62 pour le phosphore, 150 pour l'arsenic; 2 volumes de vapeur de phosphore contiennent donc 124 de phosphore, c'est-à-dire 4 atomes, et 2 volumes de vapeur d'arsenic contiennent 300 d'arsenic, c'est-à-dire 4 atomes. L'une et l'autre vapeur sont tétratomiques, ou, en d'autres termes, les molécules de phosphore et d'arsenic sont formées de 4 atomes. Et l'on constate ici cette particularité que la chaleur ne défait pas ce groupement atomique, du moins entre les limites de température où l'on a expérimenté jusqu'à présent.

Nous arrivons enfin au groupement moléculaire le plus simple de tous, celui que présentent le mercure, le cadmium et probablement d'autres métaux bivalents. La densité de vapeur du mercure est

100, celle de l'hydrogène étant 1 ; mais le poids atomique du mercure déduit de la densité des composés mercuriques volatils (voir p. 218) ainsi que de la loi de Dulong et Petit est 200. C'est le poids de 2 volumes de mercure. Il en résulte qu'une molécule de mercure, qui occupe deux volumes, n'est formée que d'un seul atome de mercure : si la vapeur de mercure est monoatomique, la molécule du mercure se confond avec son atome, et cette conséquence de la loi d'Avogadro, qui était restée jusqu'ici à l'état de prévision théorique, a été confirmée récemment par MM. Kundt et Warburg.

On sait que la chaleur spécifique des gaz est plus forte lorsqu'ils s'échauffent en se dilatant librement, sous pression constante, que lorsqu'ils s'échauffent sous volume constant et avec augmentation de pression. L'on conçoit, en effet, que dans le premier cas il faille fournir au gaz non-seulement la chaleur nécessaire pour élever sa température, c'est-à-dire pour augmenter la moyenne des forces vives de ses molécules, mais encore celle qui est nécessaire pour produire un certain travail extérieur, travail qui correspondrait au déplacement d'une paroi mobile, si le gaz était ainsi limité.

Ce travail mécanique ne se produit pas lorsqu'on empêche la dilatation : partant le gaz absorbe moins de chaleur pour s'échauffer. La théorie mécanique de la chaleur est arrivée à déterminer, par le calcul, le rapport qui doit exister entre la capacité des gaz sous pression constante et la capacité sous volume constant, dans la supposition où les molécules gazeuses n'ont d'autre énergie que celle qui correspond à leur mouvement de progression. D'après M. Clausius, ce rapport théorique est de 1,67, Or il s'est trouvé que pour les gaz simples tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, etc., ce rapport n'est que d'environ 1,4 ; en d'autres termes, la capacité sous volume constant est trop forte : cela prouve que pour ces gaz diatomiques une certaine quantité de chaleur est absorbée lorsqu'on les chauffe sous volume constant pour produire un travail *intérieur* dans la molécule, travail dont l'existence s'explique fort bien si la molécule est formée de deux atomes. Or MM. Kundt et Warburg ont démontré que ce travail intérieur ne se produit pas dans la vapeur de mercure, et que le rapport des chaleurs spécifiques sous pression constante et sous volume constant est exactement celui que la théorie indique. Et pourquoi le travail intérieur, qui consiste dans un certain écartement des atomes, est-il supprimé, dans ces cas? Par la raison que chaque molécule n'est formée que d'un seul atome.

LOI DE DULONG ET PETIT, MOYEN DE CONTROLE DES POIDS ATOMIQUES

Nous avons déjà indiqué la relation simple qui existe entre les poids atomiques et les chaleurs spécifiques des corps simples solides : ces chaleurs spécifiques sont inversement proportionnelles aux poids atomiques. Telle est la loi de Dulong et Petit. Elle ne souffre plus une seule exception. On peut s'en assurer en consultant le tableau suivant, dont la quatrième colonne indique les produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques, produits qu'on peut nommer *chaleurs atomiques*, car ils représentent les quantités de chaleur qu'il faut fournir aux atomes pour élever leur température d'un degré. On voit que ces chaleurs atomiques sont sensiblement constantes.

NOMS DES CORPS SIMPLES	CHALEURS spécifiques	POIDS atomiques	PRODUITS des chaleurs spécifiques par les poids atomiques
Aluminium	0,2143	27,5	5,5
Antimoine	0,0523	122	6,4
Argent	0,0570	108	6,1
Arsenic (cristallisé)	0,0330	75	6,2
Bismuth	5,0830	210	6,5
Bore cristallisé à 233°	0,366	11	[4,0]
Bore cristallisé à 600°	0,5 (?)	11	5,5
Brome solide	0,0843	80	6,7
Cadmium	0,0567	112	6,3
Carbone diamant à + 958°	0,459	12	5,5
Carbone graphite à + 978°	0,457	12	5,5
Cobalt	0,1067	58,6	6,3
Cuivre	0,0952	63,5	6,1
Étain	0,0548	118	6,5
Fer	0,1138	55,9	6,4
Gallium	0,079	69,85	5,5
Indium	0,0570	113,4	6,5
Iode	0,0540	126,85	6,8
Iridium	0,0326	196,7	6,4
Lithium	0,9408	7	6,6
Magnésium	0,2499	24	5,9
Manganèse	0,1217	55	6,7
Mercure (solide) à — 59°	0,0319	200	6,4

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Plomb-méthyle.	$Pb(CH^3)^4$ = 2 vol.	9,6	277,2	266,4	**208,4** de plomb. 48 = 4 × 12 de carbone. 12 = 12 × 1 d'hydrogène.
Chlorure mercurique.	$HgCl^2$ = 2 vol.	9,8	283	271	**200** de mercure. 71 = 2 × 35,5 de chlore.
Bromure mercurique.	$HgBr^2$ = 2 vol.	12,16	351	360	**200** de mercure. 160 = 2 × 80 de brome.
Iodure mercurique.	HgI^2 = 2 vol.	16,2	468	454	**200** de mercure. 254 = 2 × 127 d'iode.
Mercure-méthyle.	$Hg(CH^3)^2$ = 2 vol.	8,29	239,4	230	**200** de mercure. 24 = 2 × 12 de carbone. 6 = 6 × 1 d'hydrogène.
Mercure-éthyle.	$Hg(C^2H^5)^2$ = 2 vol.	9,97	287,8	258	**200** de mercure. 8 × 4 × 12 de carbone. 10 = 10 × 1 d'hydrogène.
Anhydride osmique.	OsO^4 = 2 vol.	8,89	256,7	262,6	**198,6** d'osmium. 64 = 4 × 16 d'oxygène.
Chlorure d'aluminium	Al^2Cl^6 = 2 vol.	9,36	270	268	55 = 2 × **27,5** d'aluminium. 213 = 6 × 35,5 de chlore.
Bromure d'aluminium	Al^2Br^6 = 2 vol.	18,62	537,7	535	55 = 2 × **27,5** d'aluminium. 480 = 6 × 80 de brome.
Iodure d'aluminium	Al^2I^6 = 2 vol.	27,0	779,8	817	55 = 2 × **27,5** d'aluminium. 762 = 6 × 127 d'iode.
Chlorure ferrique.	Fe^2Cl^6 = 2 vol.	11,39	328,9	324,8	111,8 = 2 × **55,9** de fer. 213 = 6 × 35,5 de chlore.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Trichlorure de bismuth.	$BiCl^3 = 2$ vol.	11,55	327,8	316,6	**210** de bismuth. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore.
Oxychlorure chromique (chlorure de chromyle)	$CrO^2Cl^2 = 2$ vol.	5,55	159	155,4	**52,4** de chrome. 32 = 2 × 16 d'oxygène. 71 = 2 × 35,5 de chlore.
Pentachlorure de molybdène. . .	$MoCl^5 = 2$ vol.	9,46	273	273,3	**95,8** de molybdène. 177,5 = 5 × 35,5 de chlore.
Pentachlorure de tungstène . . .	$WCl^5 = 2$ vol.	12,7	366	361,5	**184** de tunsgtène. 177,5 = 5 × 35,5 de chlore.
Hexachlorure de tungstène . . .	$WCl^6 = 2$ vol.	13,2	382	397	**184** de tungstène. 213 = 6 × 35,5 de chlore.
Pentachlorure de niobium. . . .	$NbCl^5 = 2$ vol.	9,6	277	271,5	**94** de niobium. 177,5 = 5 × 35,5 de chlore.
Oxychlorure de niobium.	$NbOCl^3 = 2$ vol.	7,88	228	216,5	**94** de niobium. 16 d'oxygène. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore.
Pentachlorure de tantale	$TaCl^5 = 2$ vol.	12,9	372	359,5	**182** de tantale. 177,5 = 5 × 35,5 de chlore.
Zinc-éthyle	$Zn(C^2H^5)^2 = 2$ vol.	4,62	123	122,9	**64,9** de zinc. 48 = 4 × 12 de carbone. 10 = 10 × 1 d'hydrogène.
Zinc-méthyle	$Zn(CH^3)^2 = 2$ vol.	3,29	95,0	94,9	**64,9** de zinc. 24 = 2 × 12 de carbone. 6 = 6 × 1 d'hydrogène.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Tétrachlorure d'étain.	$SnCl^4$ = 2 vol.	9,199	265,7	259,8	**117,8** d'étain. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Tétréthylure d'étain	$Sn(C^2H^5)^4$ = 2 val.	8,021	231,6	233,8	**117,8** d'étain. 96 = 8 × 12 de carbone. 20 = 20 × 1 d'hydrogène.
Chlorure de zirconium	$ZrCl^4$ = 2 vol.	8,15	235,4	232	**90** de zirconium. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Chlorure de titane	$TiCl^4$ = 2 vol.	6,836	197,4	190	**48** de titane. 142 = 4 × 35 5 de chlore.
Chlorure de bore.	$BoCl^3$ = 2 vol.	3,942	113,7	117,5	**11** de bore. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore
Fluorure de bore.	$BoFl^3$ = 2 vol.	2,312	66,8	68,3	**11** de bore. 57,3 = 3 × 19,1 de fluor.
Bromure de bore.	$BoBr^3$ = 2 vol.	8,78	253,5	251	**11** de bore. 240 = 3 × 80 de brome.
Triméthylure de bore.	$Bo(CH^3)^3$ = 2 vol.	1,93	55,7	56	**11** de bore. 36 = 3 × 12 de carbone. 9 = 9 × 1 d'hydrogène.
Trichlorure d'antimoine.	$SbCl^3$ = 2 vol.	7,8	225,3	228,5	**122** d'antimoine. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore.
Triéthylure d'antimoine.	$Sb(C^2H^5)^3$ = 2 vol.	7,23	208,8	209	**122** d'antimoine. 72 = 6 × 12 de carbone. 15 = 15 × 1 d'hydrogène.
Tétrachlorure de vanadium . . .	$VaCl^4$ = 2 vol.	6,69	193	193,2	**51,2** de vanadium. 142 = 4 × 35,5 de chlore.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Triéthylarsine.	$(C^2H^5)^3As$ = 2 vol.	4,61	162	162	**75** d'arsenic. 72 = 6 × 12 de carbone. 15 = 15 × 1 d'hydrogène.
Gaz des marais.	CH^4 = 2 vol.	0,559	16,1	16	**12** de carbone. 3 d'hydrogène.
Chlorure de carbone	CCl^4 = 2 vol.	5,415	156,4	154	**12** de carbone. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Oxyde de carbone	CO = 2 vol.	0,967	29,9	28	**12** de carbone. 16 d'oxygène.
Gaz carbonique	CO^2 = 2 vol.	1,529	44,1	44	**12** de carbone. 32 = 2 × 16 d'oxygène.
Gaz chloroxycarbonique.	$COCl^2$ = 2 vol.	3,399	98,2	99	**12** de carbone. 16 d'oxygène. 71 = 2 × 35,5 de chlore.
Sulfure de carbone.	CS^2 = 2 vol.	2,645	76,4	76	**12** de carbone. 64 = 2 × 32 de soufre.
Chlorure de silicium	$SiCl^4$ = 2 vol.	5,939	171,5	170	**28** de silicium. 142 = 4 × 35,5 de chlore.
Fluorure de silicium	$SiFl^4$ = 2 vol.	3,57	103,0	104,4	**28** de silicium. 76,4 = 4 × 19,1 de fluor.
Silicium-éthyle.	$Si(C^2H^5)^4$ = 2 vol.	5,13	148,1	144	**28** de silicium. 96 = 8 × 12 de carbone. 20 = 20 × 1 d'hydrogène.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air.	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Protoxyde d'azote.	$Az^2O = 2$ vol.	1,527	44,1	44	28 = 2 × 14 d'azote. 16 d'oxygène.
Bioxyde d'azote..	$AzO = 2$ vol.	1,038	29,98	30	14 d'azote. 16 d'oxygène.
Ammoniaque	$AzH^3 = 2$ vol.	0,591	17,07	17	14 d'azote. 3 d'hydrogène.
Méthylamine.	$CH^5Az = 2$ vol.	1,08	31,19	31	14 d'azote. 12 de carbone. 5 d'hydrogène.
Hydrogène phosphoré.	$PH^3 = 2$ vol.	1,184	34,2	31	31 de phosphore. 3 d'hydrogène.
Protochlorure de phosphore. . .	$PCl^3 = 2$ vol.	4,742	136,9	137,5	31 de phosphore. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore.
Oxychlorure de phosphore. . . .	$POCl^3 = 2$ vol.	153,1	153,5	153,5	31 de phosphore. 16 d'oxygène. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore.
Hydrogène phosphoré.	$PH^3 = 2$ vol.	2,695	77,8	78	31 de phosphore. 3 d'hydrogène.
Chlorure d'arsenic.	$AsCl^3 = 2$ vol.	6,3006	181,9	181,5	75 d'arsenic. 106,5 = 3 × 35,5 de chlore.
Iodure d'arsenic.	$AsI^3 = 2$ vol.	16,15	464,9	456	75 d'arsenic. 381 = 3 × 129 d'iode.

NOMS DES CORPS	FORMULES	DENSITÉS rapportées à l'air	DOUBLES DENSITÉS rapportées à l'hydrogène (Poids de 2 volumes)	POIDS moléculaire	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE
Eau	H^2O = 2 vol.	0,6235	18,0	18	**16** d'oxygène. 2 d'hydrogène.
Hydrogène sulfuré	H^2S = 2 vol.	1,1912	34,4	34	**32** de soufre. 2 d'hydrogène.
Gaz sulfureux	SO^2 = 2 vol	2,247	64,9	64	**32** de soufre. 32 = 2 × 16 d'oxygène.
Anhydride sulfurique	SO^3 = 2 vol.	2,765	79,8	80	**32** de soufre. 48 = 3 × 16 d'oxygène
Anhydride sélénieux	SeO^3 = 2 vol.	4,03	116	111	**79** de sélénium. 32 = 2 × 16 d'oxygène.
Chlorure de méthyle	CH^3Cl = 2 vol.	1,736	50,1	50,5	**35,5** de chlore. 12 de carbone. 3 d'hydrogène.
Bromure de méthyle	CH^3Br = 2 vol.	3,253	93,9	95	**80** de brome. 12 de carbone. 3 d'hydrogène.
Acide iodhydrique	HI = 2 vol.	4,443	128	128	**127** d'iode. 1 d'hydrogène.
Iodure de méthyle	CH^3I = 2 vol.	4,883	141	142	**127** d'iode. 12 de carbone. 3 d'hydrogène.
Fluorure de méthyle.	CH^3Fl = 2 vol.	1,186	34,1	34,1	**19,1** de fluor. 12 de carbone. 3 d'hydrogène.

pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique, pour la dessiccation parfaite du gaz. On s'assurait d'ailleurs que toute trace d'humidité avait été enlevée, en dirigeant finalement le gaz dans un petit tube renfermant de l'acide phosphorique anhydre et dont le poids devait demeurer invariable, avant et après l'expérience. C'était le tube *témoin*. L'hydrogène ainsi purifié et desséché avec soin, passait dans un ballon à deux pointes, en verre réfractaire, renfermant l'oxyde de cuivre. Celui-ci a été chauffé à l'aide d'une lampe à alcool et l'eau formée a été recueillie dans un récipient à la suite duquel se trouvaient des tubes en U remplis de chlorure de calcium et de ponce sulfurique.

Les expériences ont été faites sur une grande échelle, de telle sorte que les quantités d'eau recueillies ont varié entre 15 et 70 grammes.

D'après ces expériences, 100 p. d'oxygène se combinent avec $12^{p},5150$ d'hydrogène. Ce dernier chiffre est une moyenne. M. Dumas a adopté le chiffre rond 12,50 qui conduit pour les quantités d'hydrogène et d'oxygène au rapport de 1 : 8. L'eau étant regardée comme composée de deux atomes d'hydrogène et d'un seul d'oxygène, le chiffre 16 exprimera le poids atomique de l'oxygène. M. Stas a élevé quelques doutes sur l'exactitude de ce chiffre. Il pense que le poids atomique de l'oxygène ne peut guère dépasser 15,960.

Soufre. — Erdmann et Marchand ont déduit le poids atomique du soufre de l'analyse du cinabre ou sulfure de mercure. M. Dumas l'a déterminé en faisant la synthèse du sulfure d'argent. Ces expériences ont conduit au nombre 32 pour le poids atomique du soufre (32,0196 d'après M. Dumas, en adoptant 108 pour le poids atomique de l'argent). M. Stas, qui a repris la synthèse du sulfate d'argent, adopte le chiffre 32,0742, en admettant pour poids atomique de l'argent 107,93.

Argent, chlore, potassium. — On vient de voir que le poids atomique du soufre suppose parfaitement connu le poids atomique de l'argent. Ce dernier est lié à son tour à ceux du chlore et du potassium. Voici la série des déterminations qui ont été faites pour la fixation de ces poids atomiques :

1° Calcination d'un poids donné de chlorate de potassium ClO^3K. On a pesé le résidu du chlorure. Cette expérience a donné le poids moléculaire de KCl en fonction de O^3.

2° Transformation d'un poids donné d'argent en chlorure au moyen du chlorure de potassium. On a dissous l'argent dans l'acide azotique et l'on a déterminé la quantité exacte de chlorure de po-

tassium nécessaire pour précipiter l'argent. Cette expérience a fixé le rapport entre le poids atomique de l'argent et le poids moléculaire du chlorure de potassium.

3° Transformation d'un poids connu de chlorure de potassium en chlorure d'argent, par précipitation au moyen du nitrate d'argent. On a pesé ce chlorure d'argent. Cette expérience a donné le poids moléculaire du chlorure d'argent en fonction de celui du chlorure de potassium.

4° Transformation d'un poids donné d'argent en chlorure d'argent par voie de dissolution et de précipitation. On a pesé le chlorure d'argent.

Cette expérience contrôlant la précédente, a donné le poids moléculaire du chlorure d'argent, en fonction de celui de l'argent.

5° Transformation du chlorate d'argent ClO^3Ag en chlorure. Elle donne le poids moléculaire du AgCl en fonction de O^3.

Le poids atomique du chlore se déduit du poids moléculaire du chlorure d'argent, lorsqu'on connait le poids atomique du chlore.

Le poids atomique du potassium se déduit du poids moléculaire du chlorure de potassium, lorsqu'on connaît le poids atomique du chlore.

A l'aide de ces méthodes M. Marignac a obtenu les nombres suivants, dont M. Stas a confirmé la remarquable exactitude :

	M. Marignac.
Poids moléculaire du chlorure de potassium. . . .	74,5709
Poids moléculaire du chlorure d'argent.	143,370
Poids atomique de l'argent	107,915
Poids atomique du chlore.	35,455
Poids atomique du potassium.	39,116

M. Stas a apporté les plus grands soins à la détermination du poids atomique de l'argent, détermination qui a servi de base à celles du chlore et du potassium. Elle a été exécutée dans quatre séries d'expériences, conçues de manière que chacune pût donner un résultat propre, indépendant de ceux fournis par les autres méthodes. Voici l'indication des méthodes et des résultats :

POIDS ATOMIQUE DE L'ARGENT

	Moyenne
Synthèse du sulfure d'argent et analyse du sulfate. . . .	107,920
Synthèse de l'iodure d'argent et analyse de l'iodate . . .	107,928
Synthèse du bromure d'argent et analyse du bromate. .	107,921
Synthèse du chlorure d'argent et analyse du chlorate . .	107,937

Le sulfate d'argent a été réduit à chaud par l'hydrogène : il est resté de l'argent pur.

Le chlorate d'argent a été réduit par l'acide sulfureux.

Le poids atomique de l'argent étant rigoureusement déterminé, la synthèse du chlorure d'argent donne celui du chlore, que M. Stas fixe à 35,457.

Le poids atomique du potassium a été déduit du poids moléculaire du chlorure de potassium, lequel a été fixé par la transformation du chlorate en chlorure. Cette transformation a été réalisée : 1° par la calcination du chlorate ClO^6K ; 2° par la décomposition du chlorate au moyen de l'acide chlorhydrique.

100 parties de chlorate ont donné 60,864 de chlorure et renferment par conséquent 39,154 d'oxygène. On en déduit pour le poids moléculaire du chlorure de potassium, par rapport à O^2 74,587

En défalquant de ce nombre le poids atomique du chlore. 35,427

On obtient pour le poids atomique du potassium. 39,130

Brome. — M. Stas a fixé le poids atomique du brome par l'analyse du bromate d'argent et par la synthèse du bromure. Le bromate BrO^6Ag réduit par l'acide sulfureux donne une quantité déterminée de bromure d'où l'on déduit le poids moléculaire de ce bromure en fonction de O^2. La synthèse du bromure a démontré d'un autre côté que 100 d'argent correspondent, en moyenne, à 74,088 de brome.

Iode. — M. Marignac avait déterminé en 1843 le poids atomique de l'iode à l'aide de la synthèse de l'iodure d'argent. Pour cela il a cherché la quantité d'argent nécessaire pour précipiter un poids connu d'iodure de potassium, et a pesé l'iodure d'argent. De cette synthèse il a déduit pour le poids atomique de l'iode le nombre 126,847.

M. Stas adopte le nombre très voisin 126,857 qu'il a déduit des expériences suivantes :

1° Détermination de la quantité d'argent nécessaire pour précipiter un poids connu d'iodure d'argent pur ; — pesée de l'iodure d'argent.

2° Synthèse *par différence* de l'iodure d'argent, effectuée en transformant un poids connu d'argent pur en iodure et pesant ce dernier.

3° Synthèse *par somme*, dans une atmosphère de gaz carbonique,

de l'iodure d'argent, effectuée par la réaction d'une quantité pesée d'iode *pur* sur une quantité connue d'argent transformé en sulfate, ce sel étant en partie dissous et en partie suspendu dans l'eau acidulée d'acide sulfurique.

Dans une autre série d'expériences cette synthèse a été effectuée en convertissant un poids donné d'iode en iodure d'ammonium et précipitant cet iodure par une solution très acide de sulfate d'argent renfermant une quantité connue d'argent.

Carbone. — Berzélius avait déduit le poids atomique du carbone de l'analyse du carbonate de plomb. Plus tard il l'a calculé en comparant la densité du gaz carbonique qui avait été déterminée par Biot et Arago à la densité du gaz oxygène. Il a longtemps adopté pour le poids atomique du carbone le nombre 76,438 [O = 100], qui devient 12,23 si l'on prend pour unité l'hydrogène.

Ce nombre était trop élevé par la raison que la densité de l'oxygène admise par Berzélius était trop faible. MM. Dumas et Stas ont prouvé que le poids atomique du carbone est exactement 12 fois plus grand que celui de l'hydrogène : ils l'ont fixé par la synthèse de l'acide carbonique. Pour cela, un poids donné de diamant ou de graphite a été brûlé dans l'oxygène pur et l'acide carbonique produit a été condensé par la potasse et pesé.

La combustion s'effectuait dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Le graphite ou le diamant y était placé dans une nacelle de platine tarée avec soin et qu'on pesait de nouveau, l'expérience terminée. Le poids du résidu incombustible, généralement formé de silice, était défalqué de celui du diamant ou du graphite. L'oxygène qui servait à la combustion était dirigé d'abord dans des tubes renfermant de la ponce alcaline, des fragments de potasse, enfin de la ponce sulfurique. L'acide carbonique était condensé avec soin. A l'aide de cette métode, MM. Dumas et Stas ont constaté que la composition de l'acide carbonique est exactement

Carbone	27,27
Oxygène	72,73

d'où l'on déduit pour le poids atomique du carbone le nombre 12, le poids atomique de l'oxygène étant 16.

Plomb. — Berzélius avait fixé le poids atomique du plomb, ainsi que celui du cuivre, par l'analyse des oxydes. Dans ces derniers temps, M. Stas a repris la détermination du poids atomique du plomb

en cherchant combien un poids donné de plomb fournit d'azotate et de sulfate. 100 p. de plomb ont fourni en moyenne 156,964 d'azotate, d'où l'on déduit le poids atomique Pb = 206,920, et 146,4275 de sulfate d'où l'on déduit Pb = 206,906.

Les développements qui précèdent donnent une idée suffisante des méthodes employées pour la détermination des poids atomiques. Ajoutons que parmi ces méthodes, une des plus commodes et des plus exactes est l'analyse des chlorures. Les poids atomiques de la plupart des corps simples qui n'ont pas été mentionnés plus haut ont été déterminés à l'aide de cette méthode dont M. Dumas s'est servi de préférence. Il en est ainsi pour l'aluminium, l'antimoine, l'arsenic, le baryum, le bismuth, le bore, le cadmium, le calcium, le césium, le cérium, l'étain, le lithium, le magnésium, le manganèse, le nickel, l'or, l'osmium, le palladium, le phosphore, le rhodium, le silicium, le strontium, le tantale, le titane.

L'analyse des oxydes a servi dans un assez grand nombre de cas, en particulier pour les corps simples suivants :

CORPS SIMPLES	OXYDES analysés	AUTEURS
Bore	Bo^2O^3	Berzélius.
Cadmium	CdO	De Hauer.
Cuivre.	CuO	Erdmann et Marchand.
Cérium	CeO	Marignac, Hermann, Berzélius.
Étain	SnO^2	Mulder et Vlaanderen.
Fer.	Fe^2O^3	Erdmann et Marchand, Berzélius.
Magnésium.	MgO	Berzélius.
Nickel.	NiO	Schneider.
Plomb.	PbO	Berzélius.
Thorium.	ThO	Berzélius.
Tungstène.	WO^3	Schneider, Birch, Dumas.
Uranium.	U^2O^3	Peligot.
Vanadium	V^2O^3,VO^3	Berzélius, Roscoe.
Zinc.	ZnO	A. Erdmann.
Zirconium	ZrO^2	Berzélius, Erdmann.

Mentionnons encore l'analyse des sulfates de mercure et d'argent (Stas) et celle du séléniure d'argent, qui ont servi à fixer les poids atomiques du soufre et du sélénium.

POIDS ATOMIQUES DES CORPS SIMPLES[1]

NOMS des corps simples	SYMBOLES	POIDS atomiques	NOMS des corps simples	SYMBOLES	POIDS atomiques
Hydrogène	H	1	Mercure	Hg	200
Aluminium	Al	27,5	Molybdène	Mo	95,8
Antimoine	Sb	122	Nickel	Ni	58,6
Argent	Ag	108	Niobium	Nb	94
Arsenic	As	74,9 (75)	Or	Au	196,2
Azote	Az	14,044	Osmium	Os	198,6
Baryum	Ba	137,2	Oxygène	O	15,96 (16)
Bismuth	Bi	210	Palladium	Pd	106,2
Bore	Bo	11	Phosphore	P	31
Brome	Br	80	Platine	Pt	196,7
Cadmium	Cd	111,6	Plomb	Pb	206,4
Calcium	Ca	39,9	Potassium	K	39,137
Cérium	Ce	141,3	Rhodium	Rh	104,2
Césium	Cs	132,15	Rubidium	Rb	85,2
Chlore	Cl	35,5	Ruthénium	Ru	103,5
Chrome	Cr	52,4	Sélénium	Se	78
Cobalt	Co	58,6	Silicium	Si	28
Cuivre	Cu	63,3	Sodium	Na	23,043
Didymium	Di	147 (?)	Soufre	S	31,98 (32)
Erbium	Er	170,6	Strontium	Sr	87,2
Étain	Sn	117,8	Tantale	Ta	182
Fer	Fe	55,9	Tellure	Te	128
Fluor	Fl	19,1	Thallium	Tl	202,6
Gallium	Ga	69,9	Thorium	Th	233,9
Glucinium	Gl	9,25	Titane	Ti	48
Indium	In	113,4	Tungstène	W	184
Iode	I	127	Uranium	V	120
Iridium	Ir	196,7	Vanadium	Va	51,2
Lanthane	La	92	Yttrium	Y	89,1
Lithium	Li	7,022	Zinc	Zn	64,9
Magnésium	Mg	24	Zirconium	Zr	90
Manganèse	Mn	54,8			

VOLUMES ATOMIQUES ET MOLÉCULAIRES

A la notion des poids relatifs des atomes se trouve liée celle des volumes qu'occupent ces atomes, ou, si l'on veut, des quantités des

1. Depuis que M. Wurtz a écrit ces lignes, un certain nombre de déterminations nouvelles ont conduit à modifier plusieurs poids atomiques. M. Clarke, d'une

corps simples proportionnelles aux poids atomiques. Les volumes atomiques sont donc les volumes relatifs qu'occupent les atomes et les volumes moléculaires, les volumes relatifs qu'occupent les molécules.

Pour déterminer les volumes des atomes, il suffit de diviser les poids atomiques par les poids de l'unité de volume, c'est-à-dire par les densités. Les volumes atomiques sont donc les quotients des

part (*The Constants of Nature*, Part V, Washington, 1882), et MM. Lothar Meyer et Seubert de l'autre (*Die Atomgewichte der Elements*, Leipzig, 1883), après avoir réuni les divers documents relatifs aux poids atomiques, en ont déduit les valeurs les plus probables.

Nous les reproduisons dans la table suivante :

POIDS ATOMIQUES DES CORPS SIMPLES

CORPS SIMPLES	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES		APPROXIMATION	OBSERVATIONS
		CLARKE	MEYER ET SEUBERT	MEYER ET SEUBERT	
Aluminium	Al	27,01	27,04	III	
Antimoine	Sb	119,96	119,6	V	
Argent	Ag	107,67	107,66	I	
Arsenic	As	74,92	74,9	III	
Azote	Az	14,02	14,01	I	
Baryum	Ba	136,76	136,86	III	
Bismuth	Bi	207,52	207,5	V	
Bore	Bo	10,94	10,9	II	
Brome	Br	79,77	79,76	I	
Cadmium	Cd	111,84	111,7	III	
Calcium	Ca	39,99	39,91	II	
Carbone	C	11,97	11,97	I	
Cérium	Ce	140,42	141,2	V	
Césium	Cs	132,58	132,7	III	
Chlore	Cl	35,37	35,37	I	
Chrome	Cr	52,01	52,45	IV	
Cobalt	Co	58,89	48,6	IV	
Cuivre	Cu	63,17	63,18	III	63,299 Baubigny.
Décipium	De	—	171	V	
Didyme	Di	144,57	145	V	142,12 Clève.
Erbium	Er	165,89	166	V	
Etain	Sn	117,70	117,35	V	
Fer	Fe	55,91	55,88	II	
Fluor	Fl	18,98	19,06	II	
Gallium	Ga	68,85	69,9	III	
Glucinium	Gl	9,08	9,08	III	
Hydrogène	H	1	1		
Indium	In	113,40	113,4	III	
Iode	I	126,56	126,54	I	
Iridium	Ir	192,65	192,5	III	
Lanthane	La	138,55	138,5	V	138,019 Clève.
Lithium	Li	7,01	7,01	II	
Magnésium	Mg	23,96	23,94	IV	24,31 Marignac.
Manganèse	Mn	53,91	54,8	IV	
Mercure	Hg	199,71	199,8	III	
Molybdène	Mo	95,53	95,9	III	
Nickel	Ni	57,93	58,6	IV	
Niobium	Nb	93,81	93,7	V	
Or	Au	196,16	196,2	IV	

poids atomiques par les densités, et les volumes moléculaires, les quotients des poids moléculaires par les densités.

Si la matière était continue, ces quotients donneraient les volumes réels qu'occupent les atomes par rapport au volume de l'un d'eux pris pour unité. Mais il n'en est pas ainsi. Les dernières particules des corps ne se touchent pas ; elles sont séparées par des intervalles relativement grands. Elles se meuvent dans l'éther et, pour les corps gazeux, leurs distances sont immenses par rapport à leurs dimensions ; elles sont très considérables pour les corps liquides et solides. L'espace occupé par l'unité de volume des corps est donc loin d'être rempli par la substance atomique elle-même ; il comprend une por-

CORPS SIMPLES	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES		APPROXIMATION	OBSERVATIONS
		CLARKE	MEYER ET SEUBERT	MEYER ET SEUBERT	
Osmium	Os	198,49	195	V	
Oxygène	O	15,96	15,96	I	
Palladium	Pd	105,74	106,2	IV	
Phosphore	P	30,96	30,96	II	
Platine	Pt	194,41	194,3	III	
Plomb	Pb	206,47	206,39	II	
Potassium	K	39,02	39,03	I	
Rhodium	Rh	104,05	104,1	IV	
Rubidium	Rb	85,05	85,2	II	
Ruthénium	Ru	104,22	103,5	IV	
Samarium	Sa	—	150,02	V	
Scandium	Sc	43,98	43,97	III	
Sélénium	Se	78,80	78,87	III	
Silicium	Si	28,19	28	IV	
Sodium	Na	23	22,99	I	
Soufre	S	31,98	31,98	I	
Strontium	Sr	87,37	87,3	III	
Tantale	Ta	182,14	182	V	
Tellure	Te	127,96	127,7	IV	124,94 à 125,40 Brauner.
Thallium	Tl	203,71	203,7	V	
Thorium	Th	233,41	231,96	V	
Thulium	Thu	—	170,7	V	
Titane	Ti	49,85	50,25	V	
Tungstène	Tu	183,61	183,6	III	
Uranium	U	238,47	239,8	V	
Vanadium	V	51,26	51,1	II	
Ytterbium	Yb	172,76	172,6	V	
Yttrium	Y	89,82	89,6	V	
Zinc	Zn	64,90	64,88	IV	65,167 Marignac.
Zirconium	Zr	89,37	90,4	V	65,232 Baubigny.

D'après MM. Lothar Meyer et Seubert, l'erreur maxima dont peuvent être entachés les nombres de leur tableau est de :

0,05	pour les éléments désignés	par	I
0,1	—	—	II
0,5	—	—	III
0,5 à 1,0	—	—	IV
Plus de 1	—	—	V

tion considérable de l'éther. En d'autres termes, la notion de la densité des corps comprend deux éléments distincts, mais inséparables, savoir : les dernières particules qu'on nomme atomes ou molécules, et les espaces interatomiques et intermoléculaires. Cette remarque fixe le sens qu'il faut attacher aux expressions « volumes atomiques » et « volumes moléculaires ».

Si les molécules étaient placées à d'égales distances dans les différents corps, il est clair, en supposant que ces distances fussent très grandes par rapport aux dimensions des particules matérielles, qu'un même volume de ceux-ci renfermerait le même nombre de molécules : les poids moléculaires seraient proportionnels aux densités et les volumes moléculaires seraient égaux. Il en est ainsi pour les gaz. Nous admettons qu'ils renferment sensiblement, sous le même volume, le même nombre de molécules : les poids relatifs de ces dernières sont proportionnels aux densités. Il n'en est pas de même pour les corps solides et pour les liquides. Leurs molécules sont placées à des distances variables non seulement pour diverses substances, mais quelquefois pour une seule et même substance. Aussi leurs coefficients de dilatation sont-ils très différents et, de plus, variables pour un corps donné suivant la température et suivant l'état physique de ce corps. En raison de cette inégale distribution des molécules dans la masse des corps solides et liquides, on ne saurait constater entre les poids moléculaires et la densité une relation simple dans le genre de celle que l'on vient de rappeler pour les corps gazeux.

En ce qui concerne les corps simples liquides et solides, leurs volumes atomiques varient entre des limites moins considérables que leurs densités (voir le tableau de la page 259). M. Mendeleeff a établi que leurs variations sont une fonction périodique des poids atomiques. Pour les corps simples rangés suivant la progression de leurs poids atomiques dans une même série horizontale, les volumes atomiques croissent et décroissent périodiquement. Il existe donc une relation entre les poids atomiques et les volumes atomiques. On en ignore la nature précise.

En consultant le tableau de la page 259, on pourra constater que quelques éléments voisins par leurs fonctions chimiques, ou appartenant à la même famille (série verticale), ont sensiblement les mêmes volumes atomiques. Il en est ainsi pour le chlore, le brome et l'iode; pour le soufre et le sélénium, pour le phosphore et l'ar-

senic. Mais pour un grand nombre d'autres éléments cette règle est en défaut. Il est donc inutile d'insister sur ce point.

Grâce aux recherches de M. Hermann Kopp, on possède quelques données plus certaines sur les volumes moléculaires des corps composés. Les résultats de ses recherches peuvent être résumés dans les propositions suivantes, qui s'appliquent surtout aux corps liquides de nature organique.

1° Le volume moléculaire d'une combinaison est exprimé par la somme des volumes atomiques qu'occupent les éléments.

2° Dans les composés possédant une composition atomique semblable, le même élément possède toujours le même volume atomique. Ce dernier étant déterminé pour chaque corps simple, il en résulte qu'on peut calculer le volume moléculaire d'un corps composé dont on connaît la composition atomique.

3° Dans les combinaisons possédant une composition atomique différente, le même élément peut occuper deux volumes différents. Il en est ainsi pour l'oxygène, dont le volume atomique diffère, suivant qu'il fait partie d'un reste d'eau (oxhydryle OH) ou qu'il est uni directement au carbone, comme dans l'aldéhyde ou dans l'acétone. L'azote possède un volume atomique différent dans les dérivés de l'ammoniaque, dans le cyanogène, dans la vapeur nitreuse.

A l'aide de considération ingénieuses, que nous ne pouvons pas exposer ici, M. Hermann Kopp a calculé les valeurs suivantes pour les valeurs atomiques du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote :

			Volumes atomiques.
C	. . . .	=	11
H	. . . .	=	5,5
O	dans un reste d'eau	=	7,8
	uni au carbone. . .	=	12,2

En s'appuyant sur la première des propositions énoncées plus haut, il a donné la formule suivante pour le calcul théorique des volumes moléculaires d'un composé renfermant *a* atomes de carbone, *b* atomes d'hydrogène, *c* atomes d'oxygène uni au carbone, *d* atomes d'oxygène dans un reste d'eau :

$$VM = a.11 + b.5,5 + c.12,2 + d.7,8$$

En ce qui concerne les composés de la chimie minérale, on a constaté qu'un grand nombre de corps isomorphes possèdent le même volume moléculaire. Il en est ainsi pour les sulfates de la série magnésienne $SO^4M'' + 7H^2O$, pour les sulfates doubles $SO^4M'',SO^4R^2 + 6H^2O$ et pour les aluns.

VALENCE DES ATOMES OU ATOMICITÉ. — FORME DES COMBINAISONS CHIMIQUES

La notion des proportions chimiques et le système de notation qui en découle étaient fondés sur ce principe que les plus petites quantités des corps qui interviennent dans les réactions étaient équivalentes entre elles. Les valeurs attribuées par Richter pour les quantités proportionnelles des acides et des bases, et celles que Dalton avait attribuées aux poids atomiques des éléments étaient, en effet, des quantités strictement équivalentes. Mais le fait des proportions multiples a créé au point de vue de la notion de l'équivalence une première difficulté, ainsi que nous l'avons fait remarquer page 211. Quelle est la quantité de cuivre équivalente à 33 de zinc, est-ce 63,3 de cuivre qui forment avec 8 d'oxygène le premier degré d'oxygène, ou 31,72 de cuivre qui forment avec 8 d'oxygène le second degré d'oxydation? D'un autre côté, on peut dire aussi que 63,3 de cuivre et 31,72 de cuivre sont équivalents par rapport à 8 d'oxygène. On peut en dire autant pour l'azote et pour tous les éléments qui forment avec l'oxygène plusieurs degrés d'oxydation. Par rapport à un équivalent d'oxygène tous ces corps ont, chacun, plusieurs équivalents. On a tourné cette difficulté en disant qu'un équivalent de ces corps forme des combinaisons multiples avec 1, 2, 3, etc., équivalents d'oxygène. De fait, la loi des proportions multiples a introduit dans la science cette notion que toutes les combinaisons chimiques ne sont pas jetées dans le même moule, mais présentent, en réalité, des formes diverses.

Une étude plus approfondie de la constitution des sels a démontré qu'ils appartiennent à des types divers, et que leurs molécules, c'est-à-dire les quantités qui entrent en réaction, ne sont pas toujours équivalentes. Une molécule d'acide acétique qui s'unit à une molécule de potasse pour former un sel saturé, peut-elle être considérée

comme équivalente à une molécule d'acide phosphorique qui en sature trois; une molécule de potasse qui sature une molécule d'acide acétique est-elle équivalente à une molécule d'alumine qui en sature trois? Il n'en est pas ainsi, les faits cités autorisent et imposent cette conclusion que les combinaisons chimiques offrent des formes multiples ou, en d'autres termes, appartiennent à des types différents.

La même conclusion se déduit, avec plus d'évidence encore, de la considération des volumes suivant lesquels s'effectuent les combinaisons entre éléments gazeux.

1 vol.	d'hydrogène	s'unit	à 1 vol. de chlore.
2 vol.	—	s'unissent	à 1 vol. d'oxygène.
3 vol.	—	—	à 1 vol. d'azote.
4 vol.	—	—	à 1 vol. de vapeur de charbon (hypothét.).

L'acide chlorhydrique HCl, l'eau H^2O, l'ammoniaque H^3Az, le gaz des marais H^4C présentent diverses formes de combinaisons et les éléments qui y sont combinés avec l'hydrogène sont ainsi faits qu'ils s'unissent, pour former des combinaisons saturées, à des quantités d'hydrogène croissant comme les nombres 1, 2, 3, 4. A coup sûr les quantités qui représentent ces éléments dans ces combinaisons et qui occupent le même volume ne sont pas équivalentes par rapport à l'hydrogène.

Ces volumes représentent les atomes, selon l'hypothèse admise; on peut donc dire, modifiant l'énoncé précédent, que

1	atome	de chlore	s'unit	à 1	atome d'hydrogène.
1	—	d'oxygène	—	à 2	atomes —
1	—	d'azote	—	à 3	— —
1	—	de carbone	—	à 4	— —

Il en résulte qu'il existe entre les atomes de ces quatre corps simples des différences essentielles, en ce qui concerne leur capacité de saturation pour l'hydrogène, et, par conséquent, la forme de leurs combinaisons hydrogénées. Un atome de chlore qui ne s'unit qu'à un atome d'hydrogène ne vaut, en quelque sorte, qu'un atome d'hydrogène; il présente la même valeur de combinaison ou la même *valence*, comme on dit aujourd'hui. S'il peut s'unir à un atome

d'hydrogène, et des milliers d'exemples tirés de la chimie organique démontrent qu'il en est ainsi. Le chlore et l'hydrogène peuvent donc se combiner et aussi se remplacer atome par atome. Ce sont des éléments *univalents*.

Un atome d'oxygène qui s'unit à deux atomes d'hydrogène possède une valeur de combinaison ou valence double de celle du chlore ou de l'hydrogène. De fait, il peut remplacer deux atomes de chlore ou deux atomes d'hydrogène. Ainsi dans l'oxychlorure de phosphore 1 oxygène remplace 2 atomes de chlore contenus dans le perchlorure; dans l'acide acétique, 1 atome d'oxygène remplace 2 atomes d'hydrogène contenus dans l'alcool :

PCl^5	perchlorure de phosphore.
$POCl^3$	oxychlorure de phosphore.
$C^2H^5.OH$	alcool (hydrate d'éthyle).
$C^2H^3O.OH$	acide acétique.

Dans l'oxychlorure de phosphore et dans l'alcool, les atomes d'oxygène sont *bivalents*, parce qu'ils tiennent la place de deux atomes de chlore dans le premier, de deux atomes d'hydrogène dans le second.

L'atome d'azote qui s'unit à trois atomes d'hydrogène pour former de l'ammoniaque présente la valeur de combinaison de ces 3 atomes d'hydrogène. Il est *trivalent*. Il peut aussi se substituer à trois atomes d'hydrogène. Ainsi le chlorure de diazobenzol représente du chlorhydrate d'aniline dont 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 seul atome d'azote :

$C^6H^5.AzH^2,HCl$	chlorhydrate d'aniline.
$C^6H^5AzAzCl$	chlorure de diazobenzol.

Les atomes d'azote, unis dans l'ammoniaque à 3 atomes d'hydrogène, tiennent la place de ces 3 atomes d'hydrogène dans le chlorure de diazobenzol et dans une foule de composés analogues.

L'atome de carbone qui s'unit à 4 atomes d'hydrogène dans le gaz des marais présente une valeur de combinaison ou valence représentée par ces quatre atomes d'hydrogène. Il est *quadrivalent*. M. Kekulé a appuyé le premier sur cette considération, en faisant remarquer que dans les combinaisons les plus simples que puisse former le carbone, cet élément est toujours uni à une somme d'élé-

ments représentant 4 valences. Il en est ainsi dans les composés suivants :

CH^4	gaz des marais.
CH^3Cl	chlorure de méthyle.
CH^2Cl^2	chlorure de méthylène.
$CHCl^3$	chloroforme.
CCl^4	perchlorure de carbone.
CO^2	gaz carbonique.
$COCl^2$	gaz chloroxycarbonique.
CS^2	sulfure de carbone.
CSO	oxysulfure de carbone.
CAzH	acide cyanhydrique.

Dans le gaz carbonique et dans le sulfure de carbone chaque atome d'oxygène et chaque atome de soufre valent 2 atomes d'hydrogène et représentent 2 valences ; dans l'acide cyanhydrique l'atome d'azote en représente 3.

Il est important de faire remarquer que les composés précédents sont saturés ; un seul atome de carbone ne saurait s'unir à plus de 4 atomes d'hydrogène ou de chlore, à plus de 2 atomes d'oxygène ou de soufre. Mais on sait que dans l'oxyde de carbone il n'est combiné qu'avec un seul atome d'oxygène. Aussi, le gaz oxyde de carbone n'est-il pas saturé : il s'unit directement à deux atomes de chlore sous l'influence de la lumière, pour former le gaz chloroxycarbonique ; à chaud il s'unit directement à un second atome d'oxygène, pour former le gaz carbonique. L'unique atome d'oxygène que renferme l'oxyde de carbone ne représentant que deux valences, on dit que le carbone joue dans cette combinaison le rôle d'élément bivalent. Suivant les composés que l'on considère, la valence du carbone peut donc différer : cet élément est quadrivalent dans les composés saturés ; il est bivalent dans ceux qui ne le sont pas.

Un très grand nombre d'éléments présentent des particularités analogues. Le rôle qu'ils jouent dans leurs combinaisons varie avec le degré de celles-ci : c'est là une conséquence naturelle du fait des proportions multiples. Ainsi l'azote est trivalent dans l'ammoniaque. On doit le considérer comme quintivalent dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Le phosphore est trivalent dans l'hydrogène phosphoré et dans le trichlorure de phosphore : il est quintivalent dans

le perchlorure de phosphore ou dans l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré.

Dans la notation on marque la valence des éléments par des accents ou par des chiffres romains superposés à leurs symboles.

$\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H}$	hydrogène.
$H\overset{\prime}{Cl}$	acide chlorhydrique.
$H^2\overset{\prime\prime}{O}$	eau.
$H^2\overset{\prime\prime}{S}$	hydrogène sulfuré.
$\overset{\prime\prime\prime}{Az}H^3$	ammoniaque.
$\overset{\prime\prime\prime}{P}H^3$	hydrogène phosphoré.
$\overset{\prime\prime\prime}{P}Cl^3$	trichlorure de phosphore.
$\overset{v}{P}Cl^5$	pentachlorure de phosphore.
$\overset{v}{Az}H^4Cl$	chlorure d'ammonium.
$\overset{v}{P}H^4I$	iodure de phosphonium (iodhydrate d'hydrogène phosphoré).
$\overset{v}{P}\overset{\prime\prime}{O}Cl^3$	oxychlorure de phosphore.
$\overset{\prime\prime}{C}\overset{\prime\prime}{O}$	oxyde de carbone.
$\overset{iv}{C}O^2$	gaz carbonique.
$\overset{iv}{C}H^4$	gaz des marais.
$\overset{iv}{C}\overset{\prime\prime\prime}{Az}H$	acide cyanhydrique, etc.

On peut marquer d'une façon très claire les échanges de valences dans les combinaisons, en d'autres les rapports qui existent entre les atomes en interposant des traits d'union entre les lettres qui représentent ces atomes dans la notation. Les doubles traits d'union marquent les échanges de deux valences, etc. Les formules suivantes donnent quelques indications à cet égard :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H \end{array} \qquad O = C = O \qquad \begin{array}{c} Cl \\ | \\ O = C - Cl \end{array} \qquad Az \equiv C - H$$

Gaz des marais. — Gaz carbonique. — Gaz chloroxycarbonique. — Acide cyanhydrique.

Dans le gaz des marais chaque atome d'hydrogène échange une valence avec l'atome de carbone, dans l'acide carbonique chaque atome d'oxygène en échange deux; dans l'acide cyanhydrique, l'atome d'azote en échange trois, et l'atome d'hydrogène une.

Tous ces composés sont saturés; ils ne le seraient plus si l'on en retranchait un ou plusieurs atomes d'hydrogène ou de chlore, ou un atome d'oxygène. Qu'on enlève, je suppose, un atome d'hydrogène au gaz des marais, le *reste* CH^3 ne sera plus saturé d'hydrogène : la capacité de combinaison du carbone pour cet élément ne sera plus épuisée, et le reste ou résidu, comme disait Gerhardt, tendra à compléter ce qui lui manque et sera doué précisément du pouvoir de combinaison de cet atome d'hydrogène qu'il a perdu. Il fera fonction, dans les composés où il entre, d'un *radical univalent*. Ce groupe d'atomes CH^3 existe dans tous les composés méthyliques : c'est le méthyle; mais il n'apparaît pas à l'état libre dans les réactions où il tend à prendre naissance; il s'unit en quelque sorte à lui-même pour former un groupement plus complexe $C^2H^6 = (CH^3)^2$. Ainsi, qu'on traite par le sodium l'iodure de méthyle CH^3I, ce n'est point du méthyle qui sera mis en liberté, c'est du diméthyle, qu'on nomme éthane :

$$2CH^3I + Na^2 = 2NaI + (CH^3)^2.$$

M. Kekulé a donné la vraie interprétation de ce fait. Les deux groupes méthyliques CH^3, incomplets l'un et l'autre, se soudent précisément par les deux atomes de carbone non saturés, qui échangent entre eux leur quatrième valence :

$$2(CH^3)' = CH^3 - CH^3 = \begin{array}{c} \quad H \quad H \\ \quad | \quad\; | \\ H - C - C - H \\ \quad | \quad\; | \\ \quad H \quad H \end{array}$$

Éthane.

Dans l'éthane, les deux atomes de carbone sont unis entre eux, et cette faculté que possèdent les atomes de carbone de se souder les uns aux autres pour compléter les valences qui leur manquent, explique la complication des molécules organiques. Pour donner une idée de leur génération, il suffira de poursuivre par un nouvel exemple cette synthèse des carbures d'hydrogène. Qu'on enlève un atome d'hydrogène à une molécule d'éthane C^2H^6, le nouveau reste (C^2H^5), qu'on nomme éthyle, pourra fonctionner comme radical univalent et se

souder, en quelque sorte, par l'atome de carbone non saturé qu'il renferme, soit à des corps simples, soit à des restes univalents. Ainsi, il pourra s'unir non seulement au chlore, à l'oxygène, etc., mais encore à des radicaux comme lui, par exemple au reste d'eau

$$OH = H^2O - H$$

qu'on nomme oxhydryle, au reste amidogène

$$AzH^2 = AzH^3 - H,$$

à des restes hydrocarbonés tels que le méthyle, l'éthyle, etc. Les formules suivantes indiquent la ***structure moléculaire*** des composés ainsi engendrés :

$$\begin{array}{c} \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \\ \mathrm{H}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}- \\ \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \end{array} = CH^3 - CH^2 -$$

Éthyle.

$$\begin{array}{c} \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \\ \mathrm{H}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\mathrm{Cl} \\ \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \end{array} = CH^3 - CH^2 - Cl$$

Chlorure d'éthyle.

$$\begin{array}{c} \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \\ \mathrm{H}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\mathrm{OH} \\ \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \end{array} = CH^3 - CH^2.OH \qquad \left.\begin{array}{l} CH^3 - CH^2 \\ CH^3 - CH^2 \end{array}\right\rangle O$$

Hydrate d'éthyle (alcool). — Oxyde d'éthyle (éther).

$$\begin{array}{c} \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \\ \mathrm{H}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\mathrm{AzH^2} \\ \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \end{array} = CH^3 - CH^2 - AzH^2$$

Éthylamine.

$$\begin{array}{c} \mathrm{H}\quad\mathrm{H}\quad\mathrm{H} \\ \mathrm{H}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\mathrm{H} \\ \mathrm{H}\quad\mathrm{H}\quad\mathrm{H} \end{array} = CH^3 - CH^2 - CH^3$$

Propane.

$$\begin{array}{c} \mathrm{H}\quad\mathrm{H}\quad\mathrm{H}\quad\mathrm{H} \\ \mathrm{H}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\mathrm{H} \\ \mathrm{H}\quad\mathrm{H}\quad\mathrm{H}\quad\mathrm{H} \end{array} = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^3$$

Diéthyle (butane).

et ainsi de suite.

Les composés dont il s'agit ici ne sont pas engendrés par l'union directe des radicaux univalents entre eux ou avec des éléments. La

raison en est bien simple : les radicaux univalents n'existent pas par eux-mêmes à l'état de liberté :

Considérons maintenant le carbure saturé C^2H^6 éthane. Nous avons vu que la perte d'un atome d'hydrogène le transformait en un radical univalent, l'éthyle (C^2H^5), qu'on ne connait pas à l'état libre. En perdant deux atomes d'hydrogène, il se convertit en un radical bivalent, l'éthylène, ou gaz oléfiant, qui existe à l'état de liberté :

$$\underset{\text{Éthane.}}{\begin{array}{c} \text{H}\quad\text{H} \\ |\quad\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ |\quad\ | \\ \text{H}\quad\text{H} \end{array}} - H^2 = \begin{array}{c} \text{H}\quad\text{H} \\ |\quad\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ |\quad\ | \\ \text{H}\quad\text{H} \end{array} = \underset{\text{Éthylène.}}{CH^2=CH^2}$$

Cette perte de deux atomes d'hydrogène a créé dans le reste éthylène une force équivalente à la puissance de combinaison de ces deux atomes d'hydrogène; cela est naturel, car cette perte d'hydrogène donne lieu à une absorption de chaleur et par conséquent à un gain d'affinité. Aussi ce corps s'unit-il directement au chlore, au brome avec dégagement de chaleur, et il en fixe deux atomes de telle sorte que la combinaison reprend la forme C^2X^6 qui était celle de l'éthane C^2H^6 :

$$\underset{\text{Éthylène.}}{\begin{array}{c} \text{H}\quad\text{H} \\ |\quad\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ |\quad\ | \\ \text{H}\quad\text{H} \end{array}} + Br^2 = \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{\begin{array}{c} \text{H}\quad\text{H} \\ |\quad\ | \\ \text{Br}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ |\quad\ | \\ \text{H}\quad\text{H} \end{array}}$$

ou

$$CH^2=CH^2 + Br^2 = CH^2Br-CH^2Br.$$

Des considérations analogues rendent compte de la génération des restes ou radicaux trivalents, quadrivalents, etc. Nous n'insisterons pas. Qu'il nous suffise, pour le moment, d'avoir montré comment la théorie de l'atomicité interprète la génération et la structure moléculaire des combinaisons. Elle s'applique non seulement aux composés du carbone, c'est-à-dire aux corps organiques : elle gouverne l'ensemble des combinaisons chimiques. Prenons encore quelques exemples.

Dans l'acide sulfurique anhydre SO^3, le soufre peut être considéré comme sexvalent; la perte d'un atome d'oxygène bivalent créera donc un reste ou radical bivalent SO^2. C'est le gaz sulfureux. Il s'unit

directement à un atome d'oxygène ou à deux atomes de chlore pour former l'anhydride sulfurique et le chlorure de sulfuryle :

$$[SO^2]'' + O = SO^3$$
$$[SO^2]'' + Cl^2 = SO^2 \begin{matrix} / Cl \\ \backslash Cl \end{matrix}$$

Ce dernier, en réagissant sur l'eau, formera de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique dans lequel deux restes d'eau ou oxhydryles sont unis au radical bivalent sulfuryle :

$$\overset{''}{SO^2} \begin{matrix} / Cl \\ \backslash Cl \end{matrix} + 2H^2O = 2HCl + \overset{''}{SO^2} \begin{matrix} / OH \\ \backslash OH \end{matrix}$$

Chlorure de sulfuryle. — Acide sulfurique.

Dans l'oxychlorure de phosphore, le phosphore joue le rôle d'un élément quintivalent : il est uni à un atome d'oxygène et à trois atomes de chlore. Qu'on suppose ces trois atomes de chlore retranchés, il restera un radical PO qui sera trivalent. Il fonctionne comme tel dans l'acide phosphorique ordinaire qui prend naissance par l'action de l'eau sur l'oxychlorure de phosphore ou chlorure de phosphoryle :

$$(\overset{'''}{PO}) \begin{matrix} / Cl \\ - Cl \\ \backslash Cl \end{matrix} \qquad PO \begin{matrix} / OH \\ - OH \\ \backslash OH \end{matrix}$$

Chlorure de phosphoryle. — Acide phosphorique.

On doit remarquer ici que ce radical phosphoryle (PO)''', qui est trivalent, est formé par l'union d'un atome de phosphore quintivalent avec un atome d'oxygène bivalent. Par le fait de cette union, le phosphore perd deux valences, comme le carbone quadrivalent perd deux valences par le fait de sa combinaison avec un atome d'oxygène bivalent : l'oxyde de carbone CO est un radical bivalent.

Deux molécules d'acide phosphorique, en perdant une molécule d'eau, se condensent en une molécule d'acide pyrophosphorique. Ici c'est un atome d'oxygène bivalent et indivisible qui sert de lien aux deux restes phosphoriques :

$$\begin{matrix} \overset{v}{PO} \begin{matrix} / OH \\ - OH \\ \backslash OH \end{matrix} \\ \overset{v}{PO} \begin{matrix} / OH \\ - OH \\ \backslash OH \end{matrix} \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} \overset{v}{PO} \begin{matrix} / OH \\ - OH \\ \backslash \end{matrix} \\ \quad > O \\ \overset{v}{PO} \begin{matrix} / \\ - OH \\ \backslash OH \end{matrix} \end{matrix}$$

2 molécules d'acide phosphorique. — 1 molécule d'acide pyrophosphorique.

Il en est de même dans l'anhydride phosphorique

$$P^2O^5 = \begin{matrix} \overset{v}{P}O^2 \\ \overset{v}{P}O^2 \end{matrix} \Big> O$$

dans lequel les 5 valences de chaque atome phosphoré s'échangent contre les 4 valences de 2 atomes d'oxygène, la cinquième étant fournie par l'atome d'oxygène qui lie les deux restes PO^2.

On le voit, les mêmes règles s'appliquent à la génération des radicaux en chimie organique et en chimie minérale, et la théorie de l'atomicité permet d'établir des hypothèses plausibles sur la structure moléculaire d'une foule de composés. Mais ici il est nécessaire de formuler une réserve. Ces formules qui indiquent la structure moléculaire ne donnent aucune indication sur la forme de la molécule dans l'espace. Cette forme est sans doute, lorsqu'il s'agit de composés complexes, à trois dimensions et pour le moment la science ne possède aucune donnée sur la structure réelle de l'édifice moléculaire. Les formules par lesquelles nous représentons cette structure se bornent à indiquer les rapports de voisinage et de liaison qui existent entre les atomes qui composent la molécule. Tel atome est lié à tel autre et échange avec lui telles valences, voilà tout ce qu'elles nous disent. Mais ces indications sont fort précieuses, au point de vue de l'interprétation des réactions et de l'explication des isoméries. Elles ont été, depuis un quart de siècle, l'instrument des plus grandes découvertes.

RELATIONS ENTRE LES PROPRIÉTÉS DES CORPS SIMPLES ET LEURS POIDS ATOMIQUES

Le système de poids atomiques généralement adopté aujourd'hui permet de faire ressortir de nombreuses analogies que l'on a découvertes en chimie, soit entre les éléments eux-mêmes, soit entre les combinaisons. On sait que les corps simples ont été groupés en familles et l'on connaît l'heureux essai de classification des métalloïdes que l'on doit à Dumas. Ce dernier avait signalé les rapports très simples qui existent entre les « équivalents », des corps appartenant aux familles de l'oxygène, du lithium, du magnésium. Les

nombres qui expriment ces « équivalents » font partie de progres sions arithmétiques $a + xd$:

	Oxygène.	Soufre.	Sélénium.	Tellure.
$a = 8$.	8	16	40	69
$d = 8$.	a	$a+d$	$a+4d$	$a+7d$
	Lithium.	Sodium.	Potassium.	
$a = 7$.	7	23	39	
$d = 2 \times 8$. . .	a	$a+d$	$a+2d$	
	Magnésium.	Calcium.	Strontium.	Baryum.
$a = 12$. . . .	12	20	44	68
$d = 8$.	a	$a+d$	$a+4d$	$a+7d$

Divers autres savants, MM. Gladstone, Cooke, de Chancourtois, Newlands, Pettenkofer, Odling, Kremers, avaient signalé des relations numériques analogues entre les poids atomiques des corps appartenant à un même groupe. La conception que l'on doit à M. Mendeléeff se distingue entre toutes par sa généralité et sa simplicité. Voici en quels termes il l'a énoncée : *Les propriétés des éléments*, et par conséquent celles des composés qu'ils peuvent former, *se trouvent en relation périodique avec leurs poids atomiques.*

Pour découvrir ces relations M. Mendeléeff range les corps simples d'après la progression de leurs poids atomiques et les dispose dans deux systèmes de séries, les unes horizontales, les autres verticales.

Les séries horizontales comprennent les éléments voisins par leurs poids atomiques et dont les propriétés se modifient graduellement, de façon à parcourir la période.

Les séries verticales comprennent les éléments qui se rapprochent par l'ensemble de leurs propriétés. Les éléments qui sont inscrits dans ces séries forment les familles naturelles de corps.

Pour exposer la conception de M. Mendeléeff, choisissons un exemple.

Prenons les 14 éléments dont les atomes sont les plus légers, après celui de l'hydrogène, et disposons-les en deux séries horizontales, suivant la progression de leurs poids atomiques, en commençant la première série par le métal le plus léger, lithium, et la seconde par son analogue le sodium :

Li = 7 ; Gl = 9,4 ; Bo = 11 ; C = 12 ; Az = 14 ; O = 16 ; Fl = 19
Na = 23 ; Mg = 24 ; Al = 27,3 ; Si = 28 ; P = 31 ; S = 32 ; Cl = 35,5

Dans ces deux groupes de corps simples les propriétés physiques et les caractères chimiques éprouvent des modifications graduelles à mesure que les poids atomiques s'élèvent. Ainsi, les densités s'accroissent régulièrement de manière à atteindre un maximum vers le milieu des séries, pour diminuer ensuite. Et les volumes atomiques, c'est-à-dire les volumes qu'occuperaient des quantités proportionnelles aux poids atomiques et qui sont les quotients des poids atomiques par les densités, suivent naturellement une progression inverse de celle des densités : ils décroissent régulièrement de façon à atteindre un minimum vers le milieu des séries. (Voir plus loin le tableau.)

Les caractères chimiques des métaux qui font partie de ces deux groupes éprouvent, de même, des variations régulières. D'un terme à l'autre on constate des différences dans les propriétés chimiques fondamentales, différences qui se traduisent par la forme des combinaisons. Dans les deux groupes, les 3 premiers termes ne forment pas de combinaison avec l'hydrogène : ces combinaisons existent pour les 4 derniers, et l'on note ici cette particularité remarquable, que dans ces composés hydrogénés le nombre des atomes d'hydrogène va décroissant régulièrement de 4 à 1.

Dans les 2 séries, pour les 4 premiers éléments, leur capacité de combinaison pour le chlore va au contraire en augmentant. Cette double variation est indiquée dans le tableau suivant :

$LiCl$	$GlCl^2$	$BoCl^3$	CCl^4 ; CH^4	AzH^3	OH^2	FlH
$NaCl$	$MgCl^2$	$AlCl^3$	$SiCl^4$; SiH^4	PH^3	SH^2	ClH

Pour les composés oxygénés on observe une régularité du même genre : le nombre des atomes d'oxygène que peuvent prendre les éléments s'accroît régulièrement dans la progression de la série :

$$Na^2O ; Mg^2O^2 ; Al^2O^3 ; Si^2O^4 ; P^2O^5 ; S^2O^6 ; Cl^2O^7.$$

Ce qu'il y a de remarquable dans ces variations, c'est qu'elles se produisent régulièrement dans toutes les séries horizontales, comme on peut s'en convaincre en consultant le tableau suivant. Dans chacune de ces séries elles parcourent une *période*. Le terme par lequel commence la période est l'analogue du terme occupant la première place dans la période précédente. Ainsi le sodium est l'analogue du lithium; le potassium est l'analogue du sodium et

ainsi de suite. En un mot les éléments rangés dans la première série verticale formant une famille naturelle, il se trouve qu'il en est de même pour ceux qui sont rangés dans les séries verticales suivantes : voici au surplus les plus importantes parmi ces familles naturelles.

1re FAMILLE. Hydrogène, lithium, sodium, potassium, *cuivre* (?), rubidium, *argent*, césium, *or*.

2e FAMILLE. Glucinium, magnésium, calcium, *zinc*, strontium, *cadmium*, baryum, *mercure*.

3e FAMILLE. Bore, aluminium, scandium, *gallium*, yttrium, *indium*, cérium, erbium, *thallium*.

4e FAMILLE. Carbone, silicium, titane, zirconium, *étain*, lanthane, *plomb*, thorium.

5e FAMILLE. Azote, phosphore, *vanadium*, arsenic, *niobium*, antimoine, *tantale*, bismuth.

6e FAMILLE. Oxygène, soufre, *chrome*, sélénium, *molybdène*, tellure, *didymium*, *tungstène*, *uranium*.

7e FAMILLE. Fluor, chlore, *manganèse*, brome, iode.

Ajoutons que M. Lothar Meyer, qui avait appelé de son côté l'attention sur quelques-uns des faits mis en lumière par M. Mendeléeff, a donné à son idée des développements circonstanciés et importants.

Cela dit, voici le tableau dont il s'agit :

SÉRIE I (H = 1) SÉRIE II	Li	Gl	Bo	C	Az	O	Fl			
Poids atomiques	7,02	9,3	11,0	12	14	15,96	19,1			
Densités	0,59	2,1	2,68	3,5	»	»	»			
Volumes atomiques. . . .	11,9	4,4	4,1	3,6	»	»	»			
SÉRIE III	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
Poids atomiques	23	24	27,3	28	31	32	35,5			
Densités	0,97	1,74	2,49	2,56	2,3	2,04	1,38			
Volumes atomiques . . .	23,7	13,8	10,07	11,2	13,5	15,7	25,7			
SÉRIE IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Poids atomiques	39,14	39,90	44	48	51,2	52,4	54,8	55,9	58,6	58,6
Densités	0,86	1,57	»	»	5,5	6,8	8,0	7,8	8,5	8,8
Volumes atomiques . . .	45,4	25,4	»	»	9,3	7,7	6,9	7,2	6,9	6,7
SÉRIE V	Cu	Zn	Ga	?	As	Se	Br			
Poids atomiques	63,3	64,9	69,9	72	74,9	78	79,75			
Densités	8,8	7,15	5,96	»	5,67	4,6	2,97			
Volumes atomiques . . .	7,2	9,1	11,7	»	13,2	16,6	26,9			
SÉRIE VI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru	Rh	Pd
Poids atomiques	85,2	87,2	89,6	90	9,4	95,8	»	103,5	104,2	106,2
Densités	1,52	2,50	»	4,15	6,27	8,6	»	11,3	12,1	11,5
Volumes atomiques . . .	56,1	34,9	»	21,7	15,0	11,1	»	9,2	8,6	9,2

Série VII	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
Poids atomiques	108	111,6	113,4	117,8	122	128?	127			
Densités	10,5	8,65	7,42	7,29	6,7	6,25	4,95			
Volumes atomiques . . .	10,3	12,9	15,3	16,1	18,2	20,5	25,6			
Série VIII	Cs	Ba	Ce	La	?	Di				
Poids atomiques	132,15	136,8	137	139	»	147				
Densités	»	3,75	»	»	»	»				
Volumes atomiques . . .	»	36,5	»	»	»	»				
Série X	?	?	Er	?	Ta	W	?	Os	Ir	Pt
Poids atomiques	»	»	170,6	»	182	184	»	198,6	196,7	196,7
Densités	»	»	»	»	10,8?	19,13	»	21,4	21,15	21,15
Volumes atomiques . . .	»	»	»	»	16,9	9,6	»	9,3	9,3	9,3
Série XI	Au	Hg	Tl	Pb	Bi					
Poids atomiques	196,2	200	203,6	206,4	210					
Densités	19,2	13,59	11,86	11,83	9,82					
Volumes atomiques . . .	10,2	14,7	17,1	18,1	21,1					
Série XII	?	?	?	Th	?	U				
Poids atomiques	»	»	»	233,9	»	240?				
Densités	»	»	»	7,7	»	18,3				
Volumes atomiques . . .	»	»	»	30,4	»	13,1				

Les séries II et III offrent une particularité : la loi périodique s'y applique directement, chaque terme ressemblant étroitement à son correspondant dans le sens vertical. Les autres séries doivent être considérées par groupes de deux; la période y est plus longue, elle comprend deux séries. Par exemple, pour trouver l'analogue d'un corps donné de la série V, il faudra le chercher dans la colonne verticale où figure le premier, mais seulement dans la série III ou dans la série VII, et non dans les séries immédiatement voisines IV ou VI.

La série IX serait représentée probablement par plusieurs corps simples tirés de la gadolinite, etc.

Tous les éléments magnétiques se trouvent dans les séries paires d'après M. Carnelley, les éléments diamagnétiques dans les séries impaires.

La huitième colonne verticale contient généralement plusieurs corps simples (3) dans les séries paires. Ces éléments ont la même valence et se ressemblent beaucoup, contrairement à ce qui arrive aux éléments de poids atomiques voisins qui figurent dans d'autres colonnes.

L'on doit à M. Mendeléef la correction de plusieurs poids atomiques et la prévision de l'existence et des propriétés de plusieurs éléments.

L'indium, avec le poids atomique 76 qui en ferait un élément bivalent, ne trouvant pas place dans le tableau, certaines analogies avec l'aluminium lui firent donner la place vacante au-dessous de celui-ci dans la série VII. Sa chaleur spécifique, déterminée par Bunsen, confirma l'exactitude des vues du chimiste russe.

L'uranium eut longtemps pour poids atomique 60 ou 120. Mais ces valeurs ne satisfaisaient pas à la loi de périodicité : M. Mendeléef lui attribua celle de 240, qui le rangeait dans la famille du chrome et du tungstène; la chaleur spécifique du métal et la densité de vapeur de ses composés conduisirent aux mêmes conclusions.

Le poids atomique du molybdène (92) devait être, d'après la règle, supérieur à celui du niobium, 94. Il a été élevé récemment à 95,5. Celui du tellure au contraire (128) devait être inférieur à celui de l'iode (127); les dernières déterminations l'abaissent en effet à 125.

Les lacunes qui figurent dans le tableau marquent selon toute probabilité la place d'éléments inconnus, dont les poids et les volumes atomiques sont indiqués par la position même de la lacune; comme les propriétés physiques varient progressivement dans chaque série et que les éléments correspondants des longues périodes possèdent

des caractères chimiques très voisins, M. Mendeléeff a eu la hardiesse de faire l'histoire en raccourci de ces éléments manquants; il leur a même donné des noms, généralement en faisant précéder celui de leur analogue supérieur du préfixe sanscrit Eka; c'est ainsi que l'ékabore, l'ékaluminium et l'ékasilicium, dont les poids atomiques sont 44,69 et 72, ont été décrits à l'avance avec leur densité, la formule de leurs oxydes, la volatilité de ceux-ci, etc. Or on sait que la belle découverte de M. Lecoq de Boisbaudran est venue donner un corps à ces audacieuses spéculations : — le gallium a en effet les propriétés générales de l'ékaluminium, et le métal désigné sous le nom de scandium par M. Nilson ne paraît autre que l'ékabore.

DISSOCIATION

Certains composés stables, formés avec dégagement de chaleur par l'union directe de leurs éléments, peuvent éprouver une décomposition partielle à des températures inférieures à celle qui se produit lors de leur formation. Henri Sainte-Claire Deville a établi qu'il en est ainsi pour l'eau, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'acide chlorhydrique. Il a nommé ce genre de décomposition « dissociation » et l'a étudié à l'aide de méthodes fort ingénieuses, que nous allons faire connaître. Ses élèves et particulièrement M. Debray ont poursuivi ces études, et ont réussi à préciser les conditions et à fixer les lois de ces phénomènes de dissociation, qui offrent une grande généralité et une haute importance en chimie.

Un corps AB produit par l'union directe de A avec B peut se décomposer par la chaleur en ses deux éléments A et B. A une température inférieure à celle pour laquelle cette décomposition est complète et où par conséquent A ne s'unit en aucune manière avec B, on constate souvent qu'une quantité plus ou moins forte de A et de B est mise en liberté.

Si A, B, AB sont gazeux à cette température, il y aura, entre les quantités pondérales de A, B et AB en présence, un rapport qui ne sera pas altéré par l'addition d'une quantité quelconque du mélange $A + B$ ou de la combinaison AB. On observera dans ce cas une combinaison partielle du mélange ajouté ou une destruction de la combinaison, qui rétablira la proportion primitive des éléments libres

relativement aux éléments dissociés. Cette proportion variera avec la température et aussi, mais à un moindre degré, avec d'autres conditions, telles que la pression. Si l'on ajoute au mélange une plus ou moins grande quantité d'un seul des éléments de la combinaison, A par exemple, la proportion de AB ne sera plus la même que dans le mélange primitif, elle se sera accrue.

Si AB est fixe, les choses se passeront un peu différemment. La décomposition, que je suppose avoir lieu avec un dégagement de gaz, s'arrêtera dès que la pression de la portion gazeuse aura atteint une certaine valeur f. Les proportions pondérales ne sont plus ici à considérer; le corps AB sera presque complètement décomposé s'il lui a fallu émettre beaucoup de gaz pour produire la pression f. Il le sera à peine, si la capacité du vase où l'on opère est assez petite pour que cette tension ait été atteinte dès l'abord. Le vase est-il infini, la décomposition est intégrale; est-il totalement rempli par AB, elle est nulle.

Par le fait de l'union de A avec B, la température peut s'élever à une température supérieure à celle où commence la dissociation; à cette température la combinaison ne saurait s'accomplir entièrement. Une portion des éléments A et B demeurera donc en liberté. C'est là une conséquence importante et inattendue des phénomènes de dissociation.

Dissociation de la vapeur d'eau. — Pour mettre en évidence la dissociation de la vapeur d'eau aux températures que nous pouvons produire dans nos fourneaux, il est nécessaire de séparer l'un de l'autre l'oxygène et l'hydrogène mis en liberté, dans le but de les soustraire à la recomposition. En effet, en raison de l'inégale distribution de la température dans les différentes parties d'un tube porté au rouge,

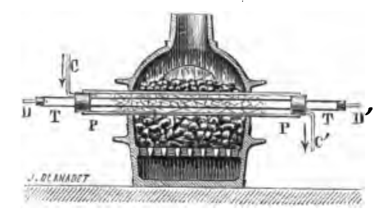


Fig. 78.

ces gaz mis en liberté dans les parties les plus chaudes peuvent se combiner de nouveau dans les parties où cette température est moins élevée. Pour effectuer cette séparation, H. Deville a mis à profit l'inégale diffusibilité de l'hydrogène et de l'oxygène à travers les cloisons poreuses. Il a fait passer la vapeur d'eau dans un tube T en terre poreuse qui était disposé dans l'axe d'un tube de porcelaine vernissé. Le système des deux tubes étant fortement chauffé, un cou-

rant d'acide carbonique était dirigé dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, en même temps que la vapeur d'eau passait dans le tube T.

Les gaz sortant en D' et en C' étaient dirigés dans une longue éprouvette remplie de lessive de potasse. Dans ces conditions, on recueillait un mélange fortement explosif composé des éléments de l'eau, oxygène et hydrogène. Dans des expériences bien conduites, on peut obtenir environ 1 centimètre cube de gaz tonnant par gramme d'eau vaporisée.

Un autre artifice employé par H. Sainte-Claire Deville pour diminuer la proportion d'eau reconstituée aux dépens de ses éléments dissociés, consiste à délayer la vapeur d'eau et par conséquent les produits de sa dissociation dans un courant de gaz carbonique; on fait passer ce gaz humide avec une vitesse considérable à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé à la plus haute température que l'on puisse atteindre dans un fourneau où la combustion est activée par un ventilateur. Ici le gaz inerte mélangé entrave la combustion du gaz tonnant, et d'un autre côté la vitesse du courant gazeux entraîne rapidement les éléments de l'eau dissociés dans des parties de l'appareil où la température est inférieure à celle où la combinaison peut s'effectuer.

C'est aussi à la vitesse du refroidissement qu'il convient d'attribuer le dégagement du gaz tonnant, par l'immersion dans l'eau du platine porté à une très haute température (Grove) ou mieux du platine fondu (H. Deville). Les gaz dissociés au contact du métal incandescent sont rapidement soustraits à son influence en s'élevant au milieu d'une masse d'eau froide. Dans cette expérience, on peut substituer l'argent au platine. On sait que V. Regnault a recueilli du gaz hydrogène en faisant passer de la vapeur d'eau sur de l'argent fondu. Ce métal absorbe dans ces conditions de l'oxygène qui lui communique la propriété de *rocher* au moment de la solidification. Et il est à remarquer que l'affinité de l'argent pour l'oxygène ne saurait intervenir dans cette dissociation de l'eau, car on sait que l'oxyde d'argent se décompose vers 300°. Au reste pour écarter péremptoirement cette objection relative à l'intervention d'une action chimique étrangère, H. Sainte-Claire Deville a substitué avec succès, dans l'expérience précédente, la litharge à l'argent métallique. On sait que cet oxyde possède la propriété de dissoudre, à une température très élevée, l'oxygène qu'il abandonne brusquement en se solidifiant, produisant comme l'argent le phénomène du rochage.

La température que l'on peut atteindre dans les expériences qui viennent d'être décrites ne dépasse point 1200° à 1300°. Elle est bien inférieure à celle que développerait la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, si cette combinaison était totale et qu'on peut évaluer théoriquement d'après la chaleur de combustion de l'hydrogène. En effet, connaissant la chaleur que dégage 1 gramme d'hydrogène en formant 9 grammes d'eau à zéro, on en déduit la quantité de chaleur développée par la formation de 1 gramme d'eau, elle est égale à 3833 calories (gramme-degré). Or si cette chaleur était employée : 1° à porter ce gramme d'eau à 100°; 2° à le vaporiser et 3° à porter la vapeur de 100° à la température inconnue qui serait développée par la combustion totale d'un gramme de gaz tonnant, cette température x serait donnée par l'expression suivante, dans laquelle 0,475 est la chaleur spécifique de la vapeur d'eau et 537 est chaleur latente :

$$3833 = 100 + 537 + (x - 100)\,0{,}475,$$

d'où l'on tire $x = 6828°$.

Or cette température n'est point celle que développe la combustion de l'hydrogène et de l'oxygène dans le chalumeau oxhydrique. H. Deville et Debray ont essayé de déterminer approximativement cette température en coulant dans l'eau un poids donné de platine fondu à l'aide du chalumeau oxhydrique dans une enceinte peu conductrice de chaux caustique; on pouvait supposer que dans ces conditions le métal prend à peu près la température de la flamme; cette température peut donc être évaluée en tenant compte de l'échauffement de l'eau dans laquelle le métal a été coulé. Deville et Debray estiment que la flamme oxhydrique ne développe pas une température supérieure à 2500°. De son côté M. Bunsen, à l'aide d'expériences eudiométriques où la température produite par la combustion du gaz tonnant a pu être déduite de la pression développée, a fixé cette température à 2850°, chiffre voisin du précédent. Si l'on considère la différence considérable entre les chiffres que fournit l'expérience et celui que donne la théorie, on doit admettre que dans le chalumeau oxhydrique une partie notable du gaz tonnant échappe à la combustion. M. Bunsen estime qu'à 2850° la quantité d'eau formée équivaut au tiers seulement de la masse gazeuse qui pourrait entrer en réaction. Ce résultat, annoncé et prévu par H. Sainte-Claire Deville, est la conséquence nécessaire mais nouvelle de ses recherches sur la dissociation et des vues qu'il y a rattachées.

Dissociation de l'acide carbonique. — Le gaz carbonique se décompose partiellement ou se dissocie en oxyde de carbone et en oxygène lorsqu'on le fait passer à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et porté à la plus vive incandescence dans un fourneau à réverbère. Dans une expérience où l'acide carbonique sortait de l'appareil à raison de 7 lit. 83 à l'heure, il a donné, pendant ce temps, environ 25 centimètres cubes d'un gaz explosif formé sensiblement de deux volumes d'oxyde de carbone et d'un volume d'oxygène.

Dissociation de l'oxyde de carbone. — L'oxyde de carbone lui-même peut se dissocier en carbone et en oxygène aux températures que l'on peut atteindre dans les fourneaux à réverbère, et cette dissociation a été mise en évidence par H. Sainte-Claire Deville à l'aide d'un artifice expérimental extrêmement ingénieux et qui a reçu depuis diverses applications. Lorsque l'oxyde de carbone se résout en ses éléments à une température extrêmement élevée, il s'agit de soustraire rapidement le carbone mis en liberté à l'action de l'oxygène formé en même temps[1]. Pour cela, il suffit de refroidir brusquement les produits de dissociation qui se forment dans les parties les plus chaudes du tube de porcelaine, c'est-à-dire au contact des parois. Ce refroidissement est effectué par un tube mince en laiton argenté qui est disposé dans l'axe du tube de porcelaine incandescent et que l'on fait traverser par un rapide courant d'eau froide. On a ainsi, dans la même enceinte, c'est-à-dire dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, des parties excessivement chaudes et des parties froides. Or voici ce qui arrive, dans ces conditions, lorsque cet espace est traversé par un courant d'oxyde de carbone. Les produits de la dissociation de ce gaz, formés à la partie *inférieure* du tube de porcelaine, s'élèvent dans l'espace annulaire dont il s'agit, et les particules de charbon, rencontrant la portion demi-cylindrique *inférieure* du tube froid, s'y attachent sous forme d'un enduit noirâtre.

H. Sainte-Claire Deville fait remarquer que jamais, dans ces expériences, la portion demi-cylindrique supérieure du tube froid ne s'est couverte d'un tel enduit, fait qui vient à l'appui de l'explication qu'il a donnée du phénomène.

Dissociation de l'acide chlorhydrique. — Le même appareil *chaud-*

1. L'oxyde de carbone pourrait se dissocier aussi en gaz carbonique et en carbone. S'il en était ainsi, il serait nécessaire de soustraire ce dernier à l'action du gaz carbonique, qui pourrait régénérer l'oxyde de carbone par une action inverse.

froid a pu servir à vérifier la dissociation de l'acide chlorhydrique, en chlore et hydrogène. Pour cela, le tube métallique froid était légèrement amalgamé. Dans ces conditions, le passage de l'acide chlorhydrique dans le tube de porcelaine incandescent donna lieu à la formation d'une petite quantité de chlorure de mercure et d'argent. On a pu recueillir, en même temps, une petite quantité d'hydrogène. Toutefois la dissociation de l'acide chlorhydrique est très faible à 1300°, conclusion récemment vérifiée par MM. Crafts et Meier.

Dissociation du gaz sulfureux. — Lorsque l'appareil précédemment décrit est traversé par un courant de gaz sulfureux, le tube froid étant recouvert d'une couche d'argent pur, ce métal noircit par suite de la formation du sulfure; en même temps il se recouvre d'anhydride sulfurique. Le gaz sulfureux s'est donc dissocié en soufre et en oxygène, lequel a formé de l'anhydride sulfurique avec l'excès de gaz sulfureux.

Détermination de la tension de dissociation. — Dans les cas de dissociation précédemment exposés, les éléments dissociés étaient disséminés, sous forme de gaz, dans la masse du composé gazeux lui-même, et si le phénomène de la décomposition partielle a pu être mis en lumière, il n'a pas été possible d'en étudier toutes les conditions et particulièrement de démontrer par des mesures exactes l'accroissement de la proposition dissociée avec l'élévation de la température. Pour effectuer ces mesures, on a commencé par opérer sur des corps dissociables solides fournissant par leur décomposition des produits gazeux, ces derniers étant captés et formant, au contact du composé lui-même, une atmosphère close dont on pouvait mesurer la tension. Ce sont là les conditions dans lesquelles s'est placé M. Debray dans l'étude de la dissociation du carbonate de chaux, étude qui n'a pas peu contribué à préciser et à répandre la belle conception de H. Sainte-Claire Deville.

Dissociation du carbonate de chaux. — M. Debray s'est servi de spath d'Irlande bien pur, dont la plus faible décomposition sous l'influence de la chaleur est accusée par une altération facilement appréciable de la surface des cristaux; celle-ci, ordinairement très brillante, devient alors opaque. Le spath contenu dans une nacelle de platine était introduit dans un tube de porcelaine vernissé qu'on chauffait à des températures variables mais maintenues constantes pendant toute la durée d'une expérience. Pour réaliser cette condition importante, M. Debray se servait d'une bouteille en fer traversée

par un tube en fer dans lequel s'engageait le tube de porcelaine ; dans cette bouteille on faisait bouillir du mercure, du soufre ou du cadmium dont les vapeurs se condensaient dans un tube de fer assez large adapté à son couvercle, le métal condensé refluant sans cesse dans le bain. On pouvait élever ainsi la partie du tube de porcelaine engagée dans la bouteille à des températures constantes de 350° (mercure), 440° (soufre), ou 860° (cadmium).

Pour élever la température à 1040° M. Debray expose le tube de porcelaine à la vapeur du zinc ; mais dans ce cas il n'a pu se servir de la bouteille en fer qui est rapidement percée ; il la remplace par un cylindre en terre réfractaire traversé par un tube horizontal en terre et dont le couvercle bien luté est muni d'un long tube vertical pour la condensation des vapeurs. Cet appareil est placé dans l'axe d'un four à coke.

Les deux extrémités du tube de porcelaine étaient mastiquées à deux tubes de verre qui le mettaient en communication d'un côté avec un baromètre à siphon, par l'intermédiaire d'un tube de cuivre très fin, de l'autre côté avec une pompe à mercure, par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc très épais. La pompe à mercure permettait de faire le vide dans le tube, de recueillir à volonté le gaz que l'on en faisait sortir, ou d'y faire rentrer un gaz donné.

Les résultats suivants ont été constatés à l'aide de cette méthode.

La décomposition du spath est nulle à 350° ; à 440° elle est insensible, car la surface des cristaux se ternit à peine au bout de cinq à six heures d'exposition dans le vide à cette température. Dans la vapeur de cadmium la décomposition est très appréciable ; elle s'arrête lorsque l'acide carbonique dégagé dans l'appareil y exerce une pression de 85 millimètres environ.

Cette pression mesure et exprime la tension de dissociation du carbonate de calcium à 860°. Si, à ce moment, on fait fonctionner la pompe à mercure, on constate : 1° que le gaz qu'elle extrait de l'appareil est du gaz carbonique pur ; 2° que la pression momentanément diminuée se rétablit rapidement à 85 millimètres par suite du dégagement d'une nouvelle quantité d'acide carbonique.

La décomposition est bien plus considérable dans la vapeur de zinc, c'est-à-dire vers 1040°. Elle ne s'arrête qu'au moment où la tension de l'acide carbonique dégagé est de 520 millimètres environ.

M. Debray a contrôlé ces résultats par des expériences inverses sur la combinaison directe de l'acide carbonique avec la chaux vive à

diverses températures. En introduisant dans l'appareil de la chaux vive et, à l'aide de la pompe à mercure, une quantité d'acide carbonique beaucoup plus faible que celle nécessitée par la saturation de la chaux, on voit, en chauffant le tout à 860° ou à 1040°, la tension du gaz se fixer à 85 millimètres dans le premier cas, à 520 millimètres dans le second.

Il résulte de ces expériences que la tension de dissociation se maintient constante, dans le cas du carbonate de chaux, pour une température donnée, et, en second lieu, qu'elle s'accroît rapidement avec l'élévation de la température.

Ces résultats ont été confirmés par des expériences entreprises sur d'autres corps solides, fournissant par leur décomposition des produits volatils dont on pût mesurer la tension. Dans cet ordre d'idées, M. Debray a étudié quelques sels efflorescents émettant de l'eau par l'action de la chaleur, M. Isambert des sels ammoniacaux perdant de l'ammoniaque dans les mêmes conditions.

Dissociation des sels efflorescents. — On introduit dans un tube de verre une certaine quantité d'un sel efflorescent et un petit manomètre à mercure. Cela fait, on étrangle le tube à la partie supérieure, on y fait un vide aussi parfait que possible, puis on le ferme à la lampe. Le tube ainsi préparé est porté à une certaine température dans un grand vase rempli d'eau et dont les parois sont munies d'une fenêtre en verre permettant de viser au cathétomètre le niveau du mercure dans les deux branches du baromètre tronqué.

Fig. 79.

En opérant de cette façon, on a constaté que la tension de la vapeur d'eau croît avec la température, mais qu'elle est constante pour une température déterminée. Si après avoir chauffé le sel on le laissait revenir à une température inférieure, la tension de la vapeur diminuait, parce que le sel effleuri absorbait rapidement une partie de l'eau dégagée, la tension reprenant la valeur correspondant à cette température. M. Debray relève une conséquence intéressante de ces faits. Les sels hydratés, dit-il, qui ne s'effleurissent point à l'air doivent cette propriété à cette circonstance que la tension de la vapeur qu'ils émettent aux températures ordinaires est inférieure à celle que possède habituellement la vapeur d'eau dans l'air, à ces températures.

On le voit, le dégagement de l'eau de cristallisation, dans les

conditions qui viennent d'être indiquées, suit les lois de l'évaporation, et l'on peut dire qu'il en est de même du dégagement de l'acide carbonique, dans l'expérience de M. Debray. H. Sainte-Claire Deville avait insisté sur ce côté de la question ; il avait fait remarquer l'analogie que présentent les phénomènes chimiques de décomposition avec les phénomènes de vaporisation.

Dissociation des sels ammoniacaux. — Les expériences de M. Hautefeuille sur le chlorure d'argent ammoniacal ont conduit à des résultats semblables aux précédents. Ce chlorure, préparé à 0°, possède à 21° une tension de dissociation de 801 millimètres. Exposé dans le vide, il perd facilement la moitié de son ammoniaque pour se transformer en un autre composé $2AgCl + 3AzH^3$ dont la tension de dissociation, à 20°, n'est que de 95 millimètres environ. Tant qu'on n'a pas enlevé la moitié de son ammoniaque, la tension se fixe à 801 millimètres, mais au delà de cette limite elle descend rapidement, pour se fixer ensuite à 95 millimètres.

Dissociation de l'acide iodhydrique. — L'étude de la dissociation de l'acide iodhydrique qui a été faite par M. Hautefeuille d'abord[1], et, plus récemment, d'une façon plus complète par M. Lemoine[2], présente un intérêt particulier, par la raison qu'elle s'accomplit à des températures, relativement basses entre des éléments gazeux à cette température, et que toutes les conditions du phénomène peuvent être facilement appréciées.

Il s'agit là d'un composé simple qui peut prendre naissance par l'union directe des éléments et se résoudre, par une réaction inverse, en ses composants, ces réactions donnant lieu à des effets thermiques peu marqués. La méthode employée consistait à chauffer pendant un mois, d'une part, l'acide iodhydrique et, de l'autre, un mélange d'hydrogène et d'iode à des températures déterminées, dans des ballons scellés. L'expérience terminée, l'hydrogène libre était dosé par l'eudiomètre.

L'acide iodhydrique se décompose à la température même à laquelle l'hydrogène se combine avec l'iode gazeux, mais aucune de ces réactions n'est complète dans un espace limité, l'action directe étant balancée, en quelque sorte, par l'action inverse. Il s'établit donc entre les éléments, iode et hydrogène et l'acide iodhydrique, un équi-

1. *Comptes rendus*, T. LXIV, p. 608.
2. *Ann. de Chim. et de Phys.* [5], T. XII, p. 145.

libre auquel le système arrive d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. A 440° (dans la vapeur de soufre) l'équilibre est presque établi au bout d'une heure; à 350° (dans la vapeur de mercure) il s'établit au bout de quelques jours; à 265° au bout de quelques mois seulement. La vitesse de la réaction s'accroît, en conséquence, avec la température; la pression la fait varier de même. On atteint plus vite l'équilibre lorsque le système est soumis à une forte pression, c'est-à-dire lorsque les molécules sont très rapprochées les unes des autres; dans des gaz raréfiés, au contraire, l'équilibre est plus lent à s'établir.

La limite à laquelle s'arrête la décomposition, et réciproquement la combinaison, est pareillement sous la dépendance de la pression et surtout de la température. Plus cette dernière est élevée, plus la décomposition de l'acide iodhydrique est complète ; naturellement la réaction inverse, c'est-à-dire la reconstitution de l'acide iodhydrique, suit la marche opposée. L'influence de la pression, bien que faible, paraît réelle, elle favorise la combinaison.

Cas divers de dissociation. Définition et conditions du phénomène. — Les exemples précédemment choisis ont fait connaître la nature et les principales conditions des phénomènes de dissociation. On pourrait multiplier ces exemples, car il existe un très grand nombre de corps qui se résolvent partiellement en leurs éléments à des températures où ces derniers peuvent encore s'unir partiellement. C'est là le propre des phénomènes dont il s'agit. Pour qu'un corps composé puisse se dissocier par l'action de la chaleur, il faut aussi qu'il puisse se former, à une température plus ou moins élevée, par l'union directe de ses éléments. Cette union a toujours lieu avec dégagement de chaleur. On conçoit donc que des composés formés indirectement, avec absorption de chaleur, ne puissent pas se dissocier : ils se décomposent lorsqu'on les chauffe et cette décomposition se fait généralement à une température fixe, souvent brusquement. Ici, comme dans tous les cas du même genre, la réaction inverse n'est plus possible. Ainsi l'oxyde d'argent se décomposera à une température fixe, l'oxygène et l'oxyde d'argent ne pouvant s'unir directement à aucune température. De même l'action de la chaleur sur le chlorate de potassium donne lieu à un pur phénomène de décomposition, l'oxygène et le chlorure de potassium formé ne pouvant pas se combiner denouveau.

Au contraire, les corps formés directement par l'union de leurs éléments se dissocient d'autant plus facilement que cette union est

moins solide, et l'on sait que la stabilité du composé est en rapport avec le dégagement de chaleur auquel sa formation a donné lieu. Dans les cas de ce genre, à moins de réactions secondaires, les éléments du corps sont mis en liberté et pour chaque température la décomposition du corps atteint une limite qui est marquée par la tendance des éléments à se recombiner à cette température. La dissociation est donc un phénomène de décomposition parcourant d'une façon continue diverses phases avec l'élévation de la température, au lieu de s'accomplir brusquement à une température donnée. Elle commence faiblement à une certaine température, devient plus active à mesure que celle-ci s'élève, atteint un maximum à une température donnée, parce que la portion qui reste à décomposer devient elle-même de plus en plus faible, et décroît ensuite pour la même raison à des degrés de chaleur de plus en plus élevés, jusqu'à celui où la combinaison tout entière est détruite, la tendance des éléments à se recombiner étant nulle. On pourrait représenter la marche de ces phénomènes par des courbes dont les abscisses représenteraient la progression de la température et les ordonnées les quantités de substance qui se décomposent à chaque température.

Parmi les corps qui se trouvent dans les conditions précédemment indiquées et dont la dissociation a été constatée, nous citerons encore le perchlorure de phosphore, l'hydrate de chloral, le sulfhydrate et le sulfure d'ammonium, le carbamate d'ammonium.

Le perchlorure de phosphore se dissocie en protochlorure et en chlore,

$$PCl^5 \doteq PCl^3 + Cl^2,$$

et cette dissociation commence vers 146°, c'est-à-dire à la température où il se volatilise sous la pression ordinaire. Aussi, sa densité de vapeur, qui est de 5 environ à 180° d'après M. Cahours, répond-elle à un mélange de perchlorure avec les produits de sa dissociation. On peut empêcher cette dernière de se produire d'une façon notable à la même température en faisant diffuser la vapeur de perchlorure, comme l'a fait M. Wurtz dans la vapeur de protochlorure. On augmente ainsi la tension partielle d'un des éléments du perchlorure, qui demeure en excès, et cela suffit pour donner de la stabilité à ce dernier ou, en d'autres termes, pour élever la température où commence la dissociation. Dans ces conditions, la densité de vapeur du perchlorure de phosphore à 176° est de 6,88 ; elle atteint même à

165°, et avec un grand excès de protochlorure, la valeur de 7,2 qui est celle de la densité de vapeur normale, la molécule étant condensée, comme toutes les autres, en 2 volumes. M. Lemoine a constaté, de son côté, qu'un excès d'un des composants, iode ou hydrogène, donne de la stabilité à l'acide iodhydrique.

En ce qui concerne l'hydrate de chloral, ce corps est toujours dissocié aux températures où il se volatilise. M. Wurtz a prouvé qu'il en est ainsi en se fondant sur un principe indiqué par M. Troost. L'oxalate de potasse hydraté n'émet pas de vapeur d'eau dans la vapeur de l'hydrate de chloral, lorsque la tension de l'eau dans cette vapeur est égale ou supérieure à la tension de dissociation du sel hydraté, à la température où l'on opère. MM. Engel et Moitessier ont reconnu, d'un autre côté, que l'hydrate de chloral ne se volatilise pas lorsqu'on cherche à le faire diffuser dans la vapeur de chloral anhydre présentant une tension supérieure à la tension maximum de l'hydrate à cette température.

De même que l'hydrate de chloral, le sulfure, le sulfhydrate et le carbamate d'ammonium ne sauraient prendre la forme gazeuse sans se résoudre en leurs éléments. Le sulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S$ se décompose en $2AzH^3 = 4$ vol. et en $H^2S = 2$ vol., le sulfhydrate d'ammonium H^4AzHS en $AzH^3 = 2$ vol. et en $H^2S' = 2$ vol.; enfin le carbamate d'ammonium

$$CO\begin{cases} AzH^2 \\ O.AzH^4 \end{cases} \text{ en } CO^2 = 2 \text{ vol.} + 2AzH^3 = 4 \text{ vol.}$$

Le point de dissociation complète de tous ces composés est inférieur à leur point d'ébullition, quelle que soit la pression. En d'autres termes, leur chaleur de volatilisation est supérieure à leur chaleur de combinaison. On a reconnu que l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque d'une part, l'acide carbonique et l'ammoniaque de l'autre, peuvent se mêler en toutes proportions et sans condensation, à des températures et des pressions où le sulfure, le sulfhydrate et le carbamate d'ammonium ne prennent pas la forme solide; les gaz se mélangent simplement sans se combiner.

En ce qui concerne le sulfure d'ammonium, MM. Engel et Moitessier ont fait une expérience significative: ils ont mis en présence dans une éprouvette graduée, à la température de 17°, 1 vol. d'hydrogène sulfuré et 2 vol. d'ammoniaque: il y a eu condensation de 1 vol. d'hydrogène sulfuré et de 1 vol. d'ammoniaque en sulfhydrate d'am-

monium solide, et il est resté 1 vol. de gaz ammoniac libre. A 17° le sulfure d'ammonium ne se forme donc pas par la condensation de ses éléments; c'est le sulfhydrate qui se condense. La même éprouvette, close par du mercure, ayant été entourée d'un manchon renfermant de l'eau qu'on a chauffée à 48°, le sulfhydrate s'est volatilisé à son tour, en se décomposant, et les 3 vol. du mélange gazeux primitif ont été reconstitués. A 48° il ne se forme donc ni sulfure, ni sulfhydrate, et les gaz se mélangent simplement, comme il a été dit plus haut.

Les mêmes auteurs ont constaté que le carbamate d'ammonium ne peut ni se dissocier, ni se volatiliser à la pression ordinaire en présence de l'un des composants, du gaz carbonique par exemple. Si l'on soulève le tube de façon à augmenter le volume du gaz et à diminuer la pression, l'augmentation de volume suivra la loi de Mariotte, tant que la tension du gaz carbonique restera supérieure à la tension de dissociation du carbamate; aussitôt qu'elle devient inférieure, la volatilisation et la dissociation du carbamate commence; à l'acide carbonique, d'abord pur, vient donc s'ajouter une certaine quantité d'acide carbonique et d'ammoniaque, provenant de la dissociation du carbamate: la tension du mélange étant toujours égale, d'après MM. Engel et Moitessier, à la tension de dissociation du carbamate d'ammonium, à la température où l'on opère.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

Considérations générales sur les phénomènes chimiques 1
Combinaisons chimiques 9
Décompositions chimiques 17

CHAPITRE II

Aperçu historique sur le développement de la chimie 20
Lavoisier et son époque 40

CHAPITRE III

Fonctions chimiques ; nomenclature et notation 85
Nomenclature des composés oxygénés 87
Nomenclature des composés non oxygénés 97

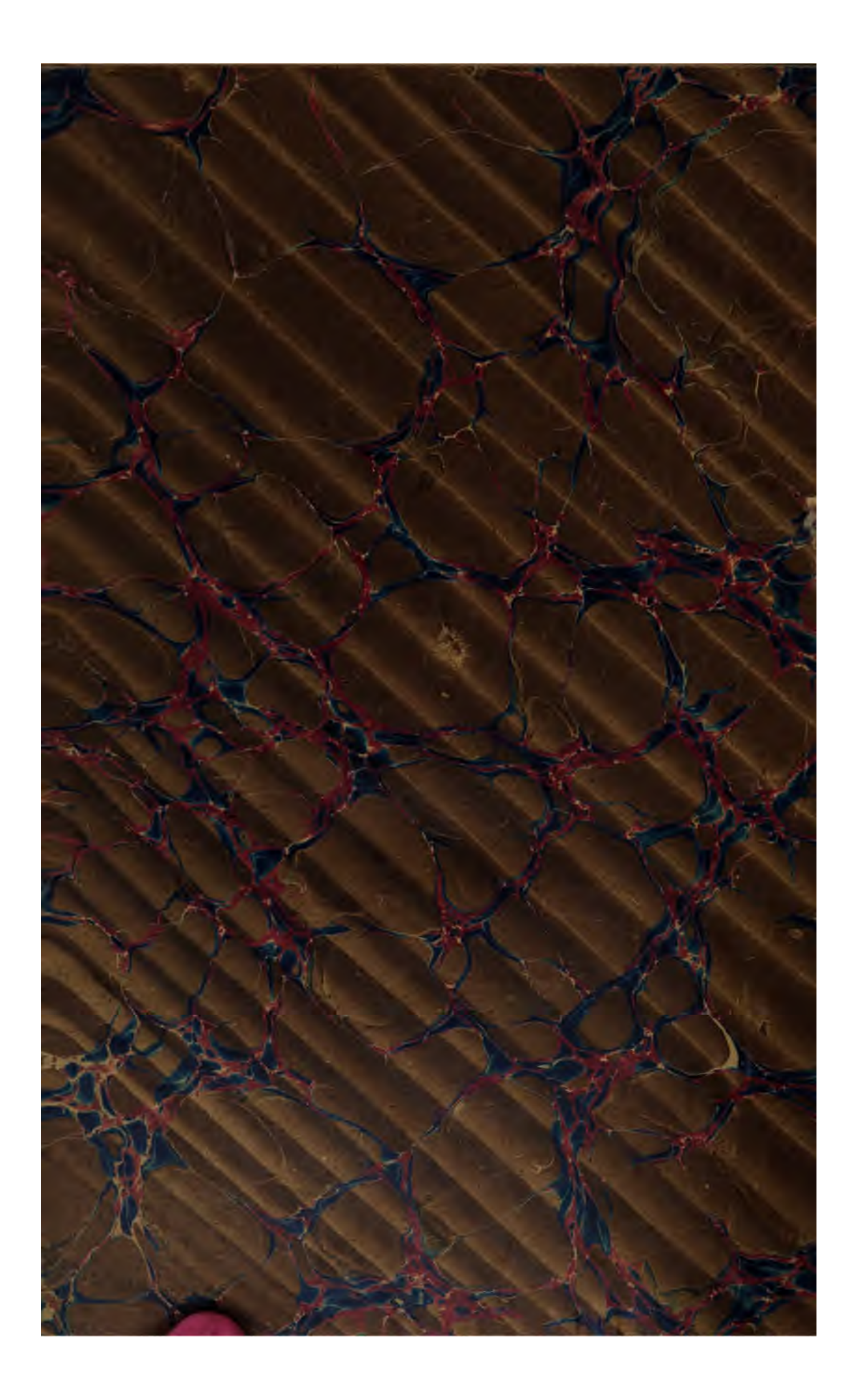
CHAPITRE IV

Propriétés physiques des corps 102
Densité 102
Points de fusion 104

Points d'ébullition 104
Distillation 106
Densités de vapeur 111
Diffusion 117
Notions sommaires de cristallographie 122
Principes de thermochimie 150
Éléments d'électrochimie 172
Éléments d'optique chimique 179
Lois qui régissent les combinaisons chimiques 206
Loi de Dulong et Petit, moyen de contrôle des poids atomiques 229
Détermination des poids atomiques 234
Volumes atomiques et moléculaires 241
Valeur des atomes ou atomicité. — Forme des combinaisons chimiques . . . 246
Relations entre les propriétés des corps simples et leurs poids atomiques . 255
Dissociation 262

7488. — Imprimerie A. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.

67




3 2044 010 408 904
THE BORROWER WILL BE CHARGED AN OVERDUE FEE IF THIS BOOK IS NOT RETURNED TO THE LIBRARY ON OR BEFORE THE LAST DATE STAMPED BELOW. NON-RECEIPT OF OVERDUE NOTICES DOES NOT EXEMPT THE BORROWER FROM OVERDUE FEES.
APR 1 6 1995 ILL

